

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA**



**OBTENCIÓN DE NANOCELULOSA A PARTIR DEL AGAVE SALMIANA  
Y SU USO EN LA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS CONDUCTORAS**

**POR**

**I.E.A. CAROLINA YAZMIN RODRIGUEZ LIÑAN**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN  
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN  
NANOTECNOLOGÍA**

**NOVIEMBRE, 2016**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**



**OBTENCIÓN DE NANOCELULOSA A PARTIR DEL AGAVE SALMIANA  
Y SU USO EN LA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS CONDUCTORAS**

**POR**

**I.E.A. CAROLINA YAZMIN RODRIGUEZ LIÑAN**

**COMO REQUISITO PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRÍA EN  
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA CON ORIENTACIÓN EN  
NANOTECNOLOGÍA**

**NOVIEMBRE, 2016**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN  
FACULTAD DE INGENIERÍA MECÁNICA Y ELÉCTRICA  
SUBDIRECCIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

Los miembros del comité de tesis recomendamos que la tesis “**Obtención de nanocelulosa a partir del *Agave Salmiana* y su uso en la preparación de películas conductoras**” realizada por la estudiante Carolina Yazmin Rodriguez Liñan, con matrícula 1331480, sea aceptada para su defensa como opción al grado de Maestro en Ciencias de la Ingeniería Mecánica con Orientación en Nanotecnología.

**COMITÉ DE TESIS**

---

**Dr. Leonardo Chávez Guerrero**  
Asesor

---

**Dra. Selene Sepúlveda Guzmán**  
Co-asesor

---

**Dr. Boris Ildusovich Kharissov**  
Revisor

---

**Dr. Simón Martínez Martínez**  
Subdirector de Estudios de Posgrado

## **Dedicatoria**

**A mis Abuelos, en especial a la *Sra. Concepción Delgadillo Urbina*.**



## **Agradecimientos**

Agradezco a *Dios* por todas las oportunidades que pone en mi camino.

A mi *familia* por ser la base, ejemplo de superación e impulso.

A *Joel* por su estímulo y apoyo para seguir adelante en la línea de investigación.

A la UANL y a la FIME por ser el lugar donde he recibido mi educación profesional.

Al programa PAICyT de la UANL por el financiamiento otorgado a través del proyecto “Estudio fisicoquímico del sistema matriz/fibra en materiales naturales para la obtención de nanofibras y nanocelulosa”.

Al CIIDIT de la UANL por el acceso a los laboratorios para realizar el proyecto de investigación.

Al CONACYT, por la beca # 684868 otorgada para realizar estudios de maestría y al financiamiento otorgado para el desarrollo de la investigación a través del proyecto CB-239354

A mis Asesores *Dr. Leonardo Chávez Guerrero* y *Dra. Selene Sepúlveda Guzmán* por su tiempo, enseñanzas y paciencia para conmigo.

A mi revisor *Dr. Boris Ildusovich Kharissov* por su apoyo y tiempo para la realización de la tesis.

Al equipo de investigación en especial a mis compañeros *Celia, Karina* y *Aldo* por su ayuda en el laboratorio.

A mis compañeros de generación por el apoyo y buenas anécdotas a lo largo del camino y a todas las personas que de alguna u otra manera ayudaron a ser posible este trabajo de investigación.

Muchas gracias

## Resumen

**Carolina Yazmin Rodriguez Liñan** Fecha de graduación: **Noviembre, 2016**  
Candidato para el grado de **Maestría en Ciencias de la Ingeniería con**  
**Orientación en Nanotecnología**

Título del estudio: **OBTENCIÓN DE NANOCELULOSA A PARTIR DEL  
AGAVE SALMIANA Y SU USO EN LA PREPARACIÓN  
DE PELÍCULAS CONDUCTORAS.**

Área de estudio: **Ingeniería**

No. de páginas: **71**

## Índice

<b>Capítulo 1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>1</b>
1.1 Objetivo General .....	2
1.2 Objetivos Particulares.....	2
1.3 Hipótesis .....	2
<b>Capítulo 2 MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>3</b>
2.1 Fibras Naturales.....	3
2.2 Celulosa.....	3
2.3 Nanocelulosa .....	5
2.4 Propiedades .....	9
2.4.1 Propiedades mecánicas .....	9
2.4.2 Propiedades Ópticas .....	10
2.4.3 Propiedades de Barrera .....	11
2.5 Aplicaciones .....	12
Nanocelulosa fotónica.....	13
Aerogeles y Espumas de Nanocelulosa .....	15
Nanocelulosa en la industria alimentaria.....	15
Nanocelulosa en la industria farmacéutica .....	15
Nanocelulosa en compositos poliméricos .....	16
2.6 Métodos de obtención de la nanocelulosa.....	17
2.7 Métodos de obtención de las películas de nanocelulosa .....	20
2.8 Grafeno .....	21
2.9 Películas Conductoras.....	24
2.10 Técnicas de caracterización:.....	25
<b>Capítulo 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>29</b>
Materiales.....	29
Separación de matriz y fibra .....	30
Extracción de nanocelulosa .....	30
Caracterización eléctrica .....	38
<b>Capítulo 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>39</b>
Difracción de Rayos X .....	39
Espectroscopia RAMAN .....	42
Microscopio Óptico de luz polarizada (MO) .....	43
Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	44
Microscopio Confocal de Barrido por Láser (LSM) .....	47
Preparación de películas de nanocelulosa conductoras .....	48
Conclusiones .....	52
<b>Capítulo 5.....</b>	<b>53</b>
Bibliografía.....	53

## Lista de tablas

Tabla 1 Comparación del porcentaje de cristalinidad medida a partir de los datos de DRX [12]. .....	7
Tabla 2 Comparación de las propiedades de materiales convencionales y las propiedades de la nanocelulosa cristalina [4]. .....	12
Tabla 3 Nanocelulosa cristalina preparada con diferentes ácidos y concentraciones [13]. .....	19
Tabla 4 Mediciones de las películas obtenidas para la correcta colocación de los electrodos. ....	39
Tabla 5 Distancias interplanares de los dos picos principales de difracción y el índice de cristalinidad. ....	41

## Lista de figuras

Figura 1.1 Resumen de imágenes en donde se muestra parte del proceso de investigación, en a) separación de la fibra y matriz de Agave salmiana, b) componentes secados mediante liofilización, c) imágenes de MEB donde se observa la formación de láminas apiladas, d) hojuela aislada de nanocelulosa vista en MO y e) película conductora de nanocelulosa y grafeno. ....	xv
Figura 2.1 Molécula de celulosa unidas por puentes hidrógeno. ....	4
Figura 2.2 Esquema que muestra el sistema matriz/fibra y la estructura jerárquica de la nanocelulosa [11].....	5
Figura 2.3 Los tres tipos de nanocelulosa vistos desde el microscopio electrónico de transmisión. A) Nanocelulosa cristalina NC, b) Nanocelulosa Bacteriana NCB y c) Nanocelulosa Fibril NCF [4]. ....	8
Figura 2.4 Transmisión de la luz de películas de nanocelulosa fibril [4]. ....	11
Figura 2.5 Aplicaciones de la nanocelulosa. En (a) los primeros usos en soluciones médicas en el año de 1982, en (b) utilizado como emulsificante, (c) aplicación de la nanocelulosa en la industria de alimentos, en este caso mermeladas, (d) aerogel de nanocelulosa (e) película de nanocelulosa utilizada para el empaque de alimentos y (f) película de nanocelulosa con circuito impreso [2].....	13
Figura 2.6 Reacción de hidrólisis ácida de nanocelulosa cristalina [16]. ....	18
Figura 2.7 Película a base nanocelulosa con 20wt% PANI que puede ser doblada 180° con un espesor de 50µm [13].....	20
Figura 2.8 Obtención de película por el método de filtrado, aplicando vacío...	21
Figura 3.1 Matriz (a) y fibra (b) de Agave Salmiana.....	30
Figura 3.2 Matriz de Agave salmiana después de agitación en agua desionizada y NaOH.....	31
Figura 3.3 Matriz de Agave salmiana después de hidrólisis básica.....	32
Figura 3.4 Centrifuga modelo Allegra X-22R en la cual se realizan los lavados de la matriz. ....	32
Figura 3.5 Matriz de Agave salmiana neutralizada después de hidrólisis básica. ....	33

Figura 3.6 Matriz de Agave salmiana después de hidrólisis ácida.....	34
Figura 3.7 Matriz de Agave salmiana dentro de la membrana después de hidrólisis ácida.....	34
Figura 3.8 Nanocelulosa de Matriz de Agave salmiana neutralizada. ....	35
Figura 3.9 Matriz de agave después de liofilizar. ....	35
Figura 3.10 0.32 gr de matriz de agave después de liofilizar.....	36
Figura 3.11 Matriz de agave dispersa en agua desionizada.....	36
Figura 3.12 Nanocelulosa después de oxidación TEMPO.....	37
Figura 3.13 Diferentes concentraciones de GO en nanocelulosa. En a) 3 ml de GO en 10 mg de nanocelulosa, b) 5 ml de GO en 10 mg de nanocelulosa, c) 7 ml de GO en 10 mg de nanocelulosa. ....	38
Figura 4.1 Resultados de difracción de rayos X.....	40
Figura 4.2 (a) Resultado de la espectroscopia RAMAN para HA y HB, (b) se muestra purificación de la celulosa. ....	43
Figura 4.3 Se observa la imagen de MO en (a) con tratamiento HB, en (b) con tratamiento HA y (c) con tratamiento TEMPO.....	44
Figura 4.4 Imágenes de MEB donde se observan las muestras de matriz de Agave salmiana con tratamiento básico.....	45
Figura 4.5 Imágenes de MEB de muestras con tratamiento HA a distintas magnificaciones. En la imagen (a) se observa la apelación de películas y en (b) una hojuela aislada y nanofibras entrelazadas. ....	46
Figura 4.6 Imagen de MEB donde se observa la muestra con tratamiento TEMPO, en 16 (a) con magnificación de 16 $\mu$ m y 16 (b) a 5 $\mu$ m. ....	46
Figura 4.7 Se muestra una imagen de LSM donde se obtienen los datos de topografía en (a) y en (b) una imagen de microscopio óptico en la misma región, mientras que en (c) se muestra los perfiles de altura de los perfiles indicados. ....	47
Figura 4.8 Fotografía digital de la película de nanocelulosa obtenida por vaciado (a), e imagen de MEB de la sección transversal de la película (b). ....	48
Figura 4.9 Imagen de MEB de láminas de GO sobre silicio (a) e imagen de MEB de una película de GO obtenida por vaciado (b).....	49

Figura 4.10 Película de nanocelulosa y GO a diferentes concentraciones. Película (Cntl) sin GO, (a) 3ml de GO, (b) 5ml de GO y (c) 7ml de GO.....	50
Figura 4.11 Películas de nanocelulosa con GO después de la reducción con hidracina. ....	50
Figura 4.12 Curvas de I vs V de las películas NC-RGO. ....	51



**Lista de abreviaciones**

Control	Cntl
Difracción de Rayos X	DRX
Espectroscopia Infraroja	FTIR
Espectroscopia Raman	RAMAN
Hidrólisis Ácida	HA
Hidrólisis Básica	HB
Microscopio Confocal	LSM
Microscopía Electrónica de Barrido	MEB
Microscopio Óptico	MO
Nanocelulosa Bacterial	NCB
Nanocelulosa Cristalina	NCC
Nanocelulosa Fibril	NFC
Nanómetros	nm
Nanocelulosa con óxido de grafeno	NC-GO
Nanocelulosa con grafeno	NC-RGO

# OBTENCIÓN DE NANOCELULOSA PROVENIENTE DEL AGAVE SALMIANA Y SU USO EN LA PREPARACIÓN DE PELÍCULAS CONDUCTORAS

## RESUMEN

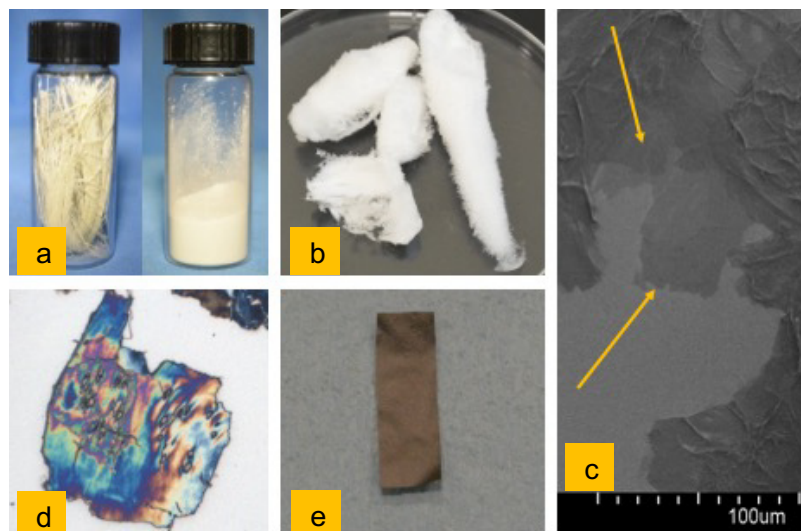
En este trabajo de investigación se muestra el proceso mediante el cual se logra la separación de la fibra y la matriz de la penca de *Agave salmiana*. Posteriormente se lleva a cabo un estudio sistemático cuando la matriz fue sometida a hidrólisis básica, hidrólisis ácida y tratamiento TEMPO.

Los productos resultantes después de cada tratamiento químico fueron caracterizados por medio de Espectroscopía Raman (RAMAN), Difracción de Rayos X (DRX), Microscopio Confocal (LSM), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Microscopio Óptico (MO).

Los resultados de esta investigación muestra detalladamente la extracción de nanocelulosa a partir de *Agave salmiana*. Se obtuvo conocimiento acerca del arreglo que mantiene la celulosa en la matriz, donde existe la presencia de materiales no-celulósicos, hemicelulosa y celulosa amorfa que mantienen unida una red de fibras. Después de tratamientos químicos mediante hidrólisis básica, ácida y una oxidación con TEMPO fue posible obtener celulosa laminar con espesores cercanos a 90nm hasta menos de 60 nm. Este material es fácilmente dispersable en agua y se utilizó en la fabricación de películas que al mezclarse con óxido de grafeno se modifican sus propiedades eléctricas.

La figura 1.1 resume el proyecto de investigación, se observa la separación de los componentes de la penca de agave (fibra y matriz), el cual después de los tratamientos químicos puede ser secado para su procesamiento.

La morfología y microestructura demuestra la formación de láminas de espesor menor a los 100 nm, que al ser mezcladas con óxido de grafeno forman una película homogénea. Después de la reducción los materiales muestran un incremento en la conductividad.



*Figura 1.1 Resumen de imágenes en donde se muestra parte del proceso de investigación, en a) separación de la fibra y matriz de Agave salmiana, b) componentes secados mediante liofilización, c) imágenes de MEB donde se observa la formación de láminas apiladas, d) hojuela aislada de nanocelulosa vista en MO y e) película conductora de nanocelulosa y grafeno.*

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

La nanotecnología ha tomado un papel clave en la creación de materiales con características importantes a partir de materiales vegetales, con el fin de encontrar una fuente sustentable y alejarnos de la dependencia a materiales sintéticos que, en muchos casos, genera problemas de contaminación ambiental.

La mayoría de los materiales vegetales son elementos con un sistema matriz/fibra que están compuestos por celulosa, hemicelulosa y lignina [1]. Dentro de estos elementos el de mayor importancia es la celulosa, el biopolímero más abundante y gracias a ella se han podido desarrollar un gran número de materiales con características muy convenientes para un amplio número de aplicaciones. La celulosa resulta de la biosíntesis mediante plantas, animales marinos, hongos o bacterias [2].

El 90% de celulosa es extraída a nivel mundial de árboles y el otro 10% se extrae de plantas, pastos, bambúes, bagazo de caña de azúcar, algodones, linos, cáñamos, sisal, bagazo de la industria tequilera etc. [3].

Debido al agotamiento y explotación de la madera que es la principal fuente de extracción, se ha optado por obtener celulosa y nanocelulosa de fibras naturales y algunos desechos industriales. La principal desventaja se basa en la baja recuperación de material de desecho y en consecuencia, en una baja producción de celulosa, es por eso que existe una constante necesidad de nuevas fuentes y métodos de extracción que favorezcan la recuperación de material.

Durante las últimas décadas la producción de celulosa a nanoescala ha llamado la atención por las propiedades descubiertas y para el desarrollo de nuevos materiales con base biológica [1].

Hoy en día, lo interesante de la celulosa son las excelentes propiedades que presenta a escala nanométrica como resistencia a la tracción, estabilidad térmica, alta cristalinidad, alta temperatura de fusión, gran área superficial [4], alta absorción y capacidad de absorción, resistencia química a soluciones diluidas de ácidos y álcalis, disolventes orgánicos y enzimas proteolíticas [5].

### **1.1 Objetivo General**

La obtención y caracterización de nanocelulosa a partir de la matriz de *Agave Salmiana* y la preparación de películas de nanocompuestos en conjunto como el grafeno y llevar a cabo el estudio de la relación entre la microestructura de la nanocelulosa obtenida, y las propiedades fisicoquímicas de los nanocompósitos obtenidos.

### **1.2 Objetivos Particulares**

- Estudiar los fenómenos que permiten la separación de materiales naturales fibrosos sin tratamiento químico.
- Analizar cuantitativamente la obtención de nanocelulosa, estudiando sus características, microestructurales, morfológicas y químicas.
- Preparación de películas de nanocompósitos a base de nanocelulosa con óxido de grafeno.
- Estudio de la relación que existe entre las características microestructurales, morfológicas y las propiedades físicas y mecánicas de las películas obtenidas.

### **1.3 Hipótesis**

Es posible la separación mecánica del sistema matriz/fibra de los materiales fibrosos y la extracción de celulosa a partir de éstos, con diferentes morfologías como fibras y partículas que podrían ser utilizadas en la preparación de películas con Óxido de grafeno para modificar su conductividad eléctrica.

# Capítulo 2

## MARCO TEÓRICO

### 2.1 Fibras Naturales

Las fibras naturales tienen muchas ventajas sobre las fibras sintéticas, dentro de las más destacadas está la baja densidad, bajo costo de fabricación, disponibilidad, biodegradabilidad y baja abrasividad.

La celulosa es un polisacárido semi-cristalino que se compone de unidades de D-glucopiranosilo unidos entre sí por  $\beta$ - (1-4) grupos glucosídicos [6]. Sin embargo, la celulosa se encuentra en su mayoría acompañada de otros compuestos como la lignina y la hemicelulosa. La lignina es a su vez un polímero de unidades fenilpropano altamente complejas, amorfas, y de menor capacidad de absorción de agua que otros componentes de fibras naturales [7]. La hemicelulosa tiene un peso molecular más bajo que la celulosa y debido a que contiene grupos hidroxilo y estructura abierta es parcialmente soluble en agua [6].

### 2.2 Celulosa

La celulosa es el biopolímero más abundante de la tierra, es el principal componente de las plantas, aunque puede ser sintetizada por algunos organismos como tunicados, Oomycotas, algas como *Valonica Ventricosa* y bacterias como la *Acetobacter xylinum* [1].

La celulosa es un polisacárido compuesto de moléculas de glucosa, insoluble en agua, rígido y contiene miles de unidades  $\beta$ -glucosa (Figura 2.1) [8].

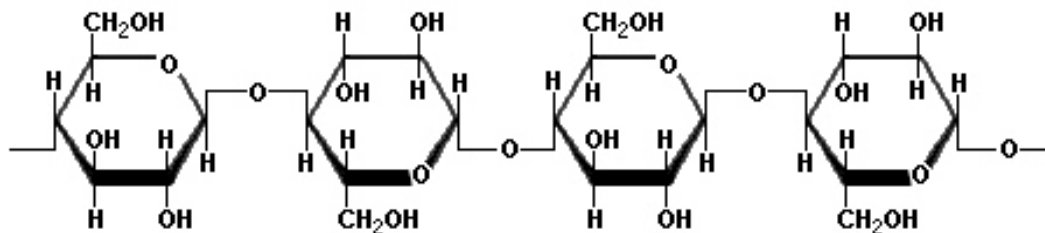


Figura 2.1 Molécula de celulosa unidas por puentes hidrógeno.

La cristalinidad de la celulosa varía dependiendo del tipo de celulosa, por lo que encontramos hasta seis tipos de esta.

La celulosa I es también conocida como celulosa nativa, y es la que encontramos en la naturaleza. Dentro de este tipo de celulosa se encuentran dos estructuras cristalinas  $\alpha$  y  $\beta$ . La celulosa  $\alpha$  es producida por bacterias y algas y la  $\beta$  es producida por plantas y se encuentra en el algodón y madera por mencionar algunos ejemplos. Se diferencian una de la otra por su cristalinidad, enlaces hidrógeno y conformación molecular [9].

La celulosa II presenta una estructura más estable. Es generada naturalmente por la bacteria *Gluconacetobacter xylinum* y por algas *Halicystis*. También puede ser obtenida de la celulosa I mediante el tratamiento de las fibras de celulosa con una solución básica (mercerización), que es tratar con una solución básica las fibras de celulosa. En la mercerización la hinchazón de microfibrillas, se interrumpe área cristalina, y hay un nuevo reacomodo de la red cristalina. La mercerización altera la estructura química de la fibra, haciendo la celulosa-alfa inicial en una estructura polimorfa de celulosa-beta, termodinámicamente más favorable. Durante la hinchazón de las paredes celulares de la fibra de celulosa se incrementa la superficie total de la fibra y su reflectancia, otorgando más brillo y una superficie más suave en las fibras celulósicas resultantes. También este proceso es una opción para facilitar el proceso de solubilización de celulosa, mayor homogeneidad y menor espesor que el uso de celulosa nativa. A pesar de esto, disminuye la hidrofilia de la superficie de las películas. La hidrofilia en las películas de celulosa es importante

en las aplicaciones específicas de los diferentes materiales, como en implantes biomédicos [10].

La principal diferencia entre la celulosa I y II radica en dimensiones de la celda unitaria y la polaridad de las cadenas. La celulosa III<sub>I</sub> y III<sub>II</sub> se obtienen de la celulosa I y II, y la celulosa IV<sub>I</sub> y IV<sub>II</sub> es resultado del calentamiento en glicerol de la celulosa III<sub>I</sub> y III<sub>II</sub> [9].

### 2.3 Nanocelulosa

En las últimas décadas la nanotecnología es de gran interés ya que se refiere a la manipulación y control a una escala atómica, molecular y supramolecular.

Los nanomateriales deben tener al menos una de sus dimensiones en rango nanométrico. Presentan alta energía superficial y propiedades diferentes a las que se presentan a macroescala.

En el caso de la celulosa se compone de muchas fibras de “nanocelulosa” unidas entre sí a través de una matriz amorfa de manera jerárquica (Figura 2.2) [3]. Como consecuencia el rango de organización fractal de la celulosa se puede observar en varias escalas de longitud, con el fin de proveer de la máxima resistencia al material con el menor costo de diseño. Las fibras naturales y los materiales compuestos a base de nanocelulosa han recibido especial atención en la obtención de materiales funcionales avanzados empleando fuentes sustentables.

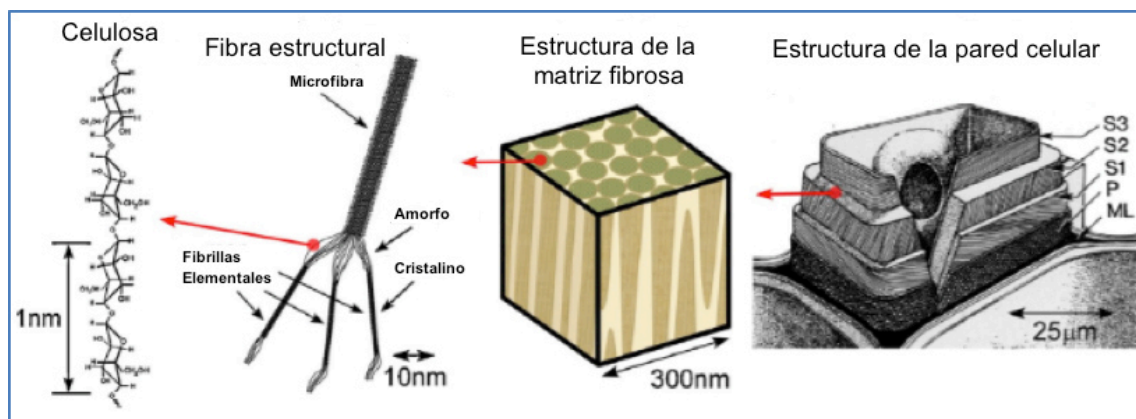


Figura 2.2 Esquema que muestra el sistema matriz/fibra y la estructura jerárquica de la nanocelulosa



El término nanocelulosa se refiere a la celulosa que tiene al menos una dimensión en escala nanométrica. El tipo de nanocelulosa depende de su fuente de obtención y su método de extracción. Se conocen 3 tipos de nanocelulosa: Nanocelulosa cristalina (**NCC**), Nanocelulosa fibril (**NFC**), y Nanocelulosa Bacterial (**NCB**) (Figura 2.3).

La Nanocelulosa Cristalina (**NCC**), tiene una forma de barra parecida a un grano de arroz. Este tipo de nanocelulosa consiste en cristales alargados conocidos como “Whiskers”, los cuales son resultados de la eliminación de la parte amorfa. La obtención de la NCC inicia con la remoción de polisacáridos unidos a la fibra, y después se lleva a cabo una hidrólisis ácida para eliminar la parte amorfa, a una temperatura controlada, tiempo y una específica concentración del ácido empleado. De esta manera queda libre la parte cristalina y las impurezas son removidas por lavados en ciclos de dispersión y separación por centrifugación. El ácido utilizado afecta también las propiedades de la NCC, cuando se utiliza ácido sulfúrico se obtienen suspensiones acuosas altamente estables, mientras que con el ácido clorhídrico se obtiene una nanocelulosa cristalina con baja área superficial [9].

La cristalinidad de la NCC es alrededor de 90% [2]. De este tipo de material resultan partículas altamente cristalinas y de las que sus dimensiones van de 5-20 nm de ancho y 100-500 nm de longitud dependiendo de la fuente de origen [2]. Los whiskers que tienen su origen de la madera y algodón poseen dimensiones entre 5-10 nm de ancho y una longitud variable de 100-300 nm con cristalinidad del 90% mientras que los whiskers que provienen de algas, tunicinas y bacterias tienen dimensiones de 5-60nm de ancho y de 100nm de longitud. La NCC también puede obtenerse del sisal, cáñamo, lino, paja de trigo y ramio.

La estructura altamente ordenada de la NCC da como resultado cambios importantes en sus propiedades eléctricas, ópticas, magnéticas, ferromagnéticas y conductoras [9].

En la tabla 1 se reportan muestras de nanocelulosa de distintas fuentes, bajo las mismas condiciones donde se puede ver por medios de Difracción de rayos

X (DRX) como varía el porcentaje de cristalinidad, en este caso por la diferencia de las fuentes de origen.

Muestras de nanocelulosa	Condiciones del tratamiento		Porcentaje de cristalinidad
			DRX
Avicel	Control	°C	74
	NaOH	25°	53
	NH <sub>3</sub>	12°	54
		130°	74
α celulosa	Control	°C	58
	NaOH	25°	49
	NH <sub>3</sub>	12°	55
		130°	64
Borra de algodón	Control	°C	73
	NaOH	25°	44
	NH <sub>3</sub>	12°	52
		130°	76
Restrojo de maíz	Control	°C	50
	NaOH	25°	44
	NH <sub>3</sub>	12°	51
		130°	68

Tabla 1 Comparación del porcentaje de cristalinidad medida a partir de los datos de DRX [12].

La Nanocelulosa Fibril (**NCF**) son fibras entrelazadas con secciones amorfas y cristalinas con un diámetro entre 10 y 40 nm y longitudes de más de 1000 nm, su morfología se asemeja a pequeños tubos. La unión de estas fibras da como resultado suspensiones acuosas con gran viscosidad a pesar de una concentración por debajo del 1% en peso. Sus métodos de extracción se clasifican en:

1. Tratamientos mecánicos que incluyen homogeneización con ultrasonido, y molienda.
2. Tratamientos químicos como la oxidación TEMPO.
3. Tratamientos químicos y mecánicos combinados [2]: Los métodos más conocidos son los mecánicos criomolienda y homogeneización a alta

presión [1]. Uno de los limitantes que presenta la homogeneización es la gran cantidad de energía empleada [9].

Las principales fuentes de obtención de la NCF son la madera, el cáñamo y el lino. Este tipo de nanocelulosa es muy utilizada como agente de refuerzo en la industria del papel y cartón. En el empackado de alimentos es utilizada como barrera contra las grasas, oxígeno, y vapor de agua [9].

La Nanocelulosa Bacterial (**NCB**) es producida por microorganismos. Es descrita por primera vez por Adrian J Brown en 1886, como “una membrana gelatinosa traslúcida que crece en la superficie del medio de cultivo” [9].

Es producida por algunos organismos procariotas como *Gluconacetobacter xylinum* que es más eficiente en producirla, pero también se puede obtener a partir de organismos eucariotas como algas, hongos, plantas vasculares, gimnospermas, angiospermas y animales. A diferencia de las demás celulosas que requieren de tratamiento para eliminar la lignina y hemicelulosa antes de la hidrólisis, la NCB se sintetiza como celulosa pura. Las nanofibras de NCB cuentan con un diámetro de 20-100nm y se entrelazan para formar redes muy estables [2]. Debido a sus propiedades como alta pureza, alto grado de cristalinidad, resistencia a la tracción, alta temperatura de descomposición, alta capacidad de absorción de agua, capacidad de rehidratación, susceptibilidad a la biodegradación y solubilidad entre otras; la NCB puede ser utilizada en múltiples aplicaciones que incluyen la industria del papel, alimentaria, farmacéutica, optoelectrónica y textil.

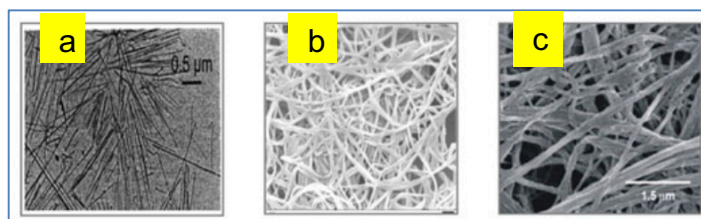


Figura 2.3 Los tres tipos de nanocelulosa vistos desde el microscopio electrónico de transmisión. A) Nanocelulosa cristalina NC, b) Nanocelulosa Bacteriana NCB y c) Nanocelulosa Fibril NCF [4].

La clasificación de la nanocelulosa nos ayuda a conocer sus distintas propiedades y saber cuál es la aplicación más adecuada para cada una de ellas.

## **2.4 Propiedades**

Como ya se mencionó las propiedades varían según el método de extracción, temperatura y material de origen.

Dentro de las propiedades únicas se encuentra un alto módulo de tensión de 138 GPa más alto que el vidrio que se encuentre entre 86 y 90 GPa con una densidad de  $2.6\text{g cm}^{-3}$ , comparable a Kevlar de 131 GPa.

Además de la alta cristalinidad, resistencia a la tracción, alta temperatura de fusión, 200 veces más de superficie, la rigidez combinada con el bajo peso, y la biodegradabilidad. A continuación se presentan las propiedades mecánicas, ópticas y morfológicas de la nanocelulosa.

### **2.4.1 Propiedades mecánicas**

Las propiedades mecánicas de las fibras naturales dependen de diversos factores, entre ellos la composición química y el lugar de origen de las plantas principalmente, además de la madurez de las mismas fibras.

Otros factores que pueden afectar a las propiedades son la madurez de la fuente de obtención, en este caso las fibras naturales, los procesos de separación, defectos moleculares, el tipo de suelo y las condiciones climáticas en las que se cultivan [11]. Para las propiedades mecánicas de la nanocelulosa, es muy importante el porcentaje de cristalinidad, ya que estas varían dependiendo de dicho porcentaje. Estas propiedades mecánicas son aprovechadas para el refuerzo de distintos materiales. El módulo de elasticidad oscila alrededor de 130 GPa con una densidad de alrededor de  $1.5$  a  $1.6\text{g cm}^{-3}$ . El esfuerzo a la tracción se encuentra entre 260 MPa y 2.1%. Las propiedades mecánicas de la nanocelulosa pueden variar dependiendo del tratamiento de limpieza o retiro de impurezas, por ejemplo cuando se hace una limpieza de geles con hipoclorito de sodio e hidróxido de sodio, el módulo de elasticidad puede alcanzar hasta 30GPa y duplicar los valores de esfuerzo a la tracción respecto al material que no presenta dicho tratamiento [9]. Esto es porque al retirar las impurezas se produce una mejor interacción entre las nanofibras. Sin embargo, el valor promedio es de

alrededor de 100 GPa, es decir, mucho mayor que para las fibras de celulosa. Es potencialmente más fuerte que el acero que tiene 200- 220 GPa [11].

### **2.4.2 Propiedades Ópticas**

La transparencia en películas de nanocelulosa se debe principalmente a que las nanofibras están densamente empaquetadas, y los intersticios entre las fibras son tan pequeños que pueden evitar la dispersión de la luz. Para determinar el porcentaje de transmitancia (transparencia de las películas) y las propiedades ópticas de la películas de nanocelulosa se utiliza un espectrofotómetro UV-visible. Las mediciones se realizan en el intervalo de longitud de onda de 200 a 1000 nm.

Las propiedades ópticas de las películas son fuertemente afectadas por el método de preparación debido a la microestructura resultante. Las películas preparadas por filtración lenta, secado y compresión son mucho más densas, y no son ópticamente transparentes, pero si translúcidas probablemente debido a la dispersión de la luz superficial [11]. Para que las películas preparadas mediante filtración alcancen una buena transparencia se utiliza papel lija para pulir, y logran tener 71,6% de transparencia, una longitud de onda de 600 nm, con 55 $\mu$ m de espesor.

En la figura 2.4 se presenta un diagrama que muestra la transparencia de las películas después de tratamientos con papel lija. Para mejorar la dispersión de la superficie de la luz, es necesario que la superficie de la nanocelulosa esté suave y uniforme. Existen varios métodos para alisar una superficie de nanocelulosa. Un método es la laminación de plástico ópticamente transparente en hojas nanocelulosa. Otro método que se ha utilizado principalmente es la impregnación en los plásticos [4]. Debido a que el diámetro de nanocelulosa es más pequeño que la longitud de onda de la luz visible, los nanocompuestos formados por nanocelulosa y plásticos parecen ópticamente transparentes.

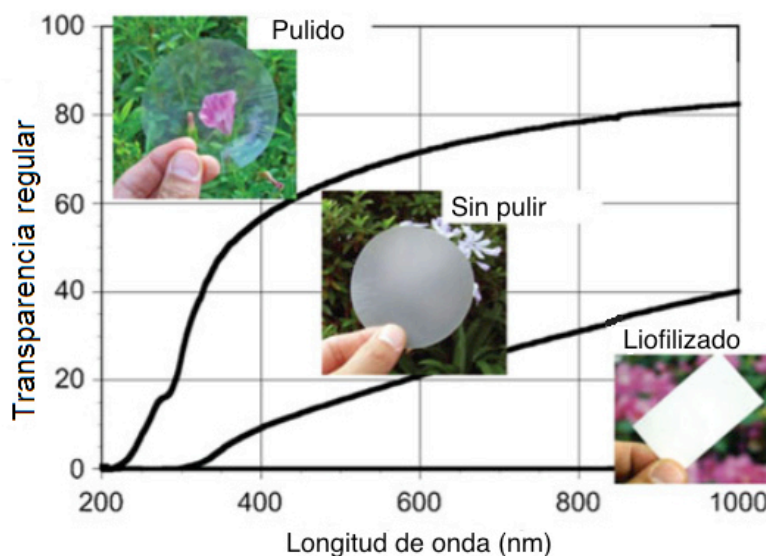


Figura 2.4 Transmisión de la luz de películas de nanocelulosa fibral [4].

### 2.4.3 Propiedades de Barrera

Actualmente los materiales más utilizados para el envasado de alimentos son polímeros sintéticos derivados del petróleo prácticamente no degradables. Su uso se debe a la facilidad de procesamiento, bajo costo y excelentes propiedades de barrera. La celulosa es un polímero hidrófilo el cual presenta una alta permeabilidad al agua incluso en una atmosfera húmeda acondicionada. Sin embargo, la permeabilidad al vapor de agua se reduce cuando las fibras de celulosa se desintegran al nivel de la nanoescala. Otro punto a favor es que la hidrofiliicidad de las nanopartículas se puede controlar a través de tratamientos químicos o superficiales. La permeabilidad al gas disminuye en atmósferas secas, disminuyendo el tamaño de nanopartículas de celulosa o debido a la estructura cristalina y densa de la película o plantilla de nanocelulosa.

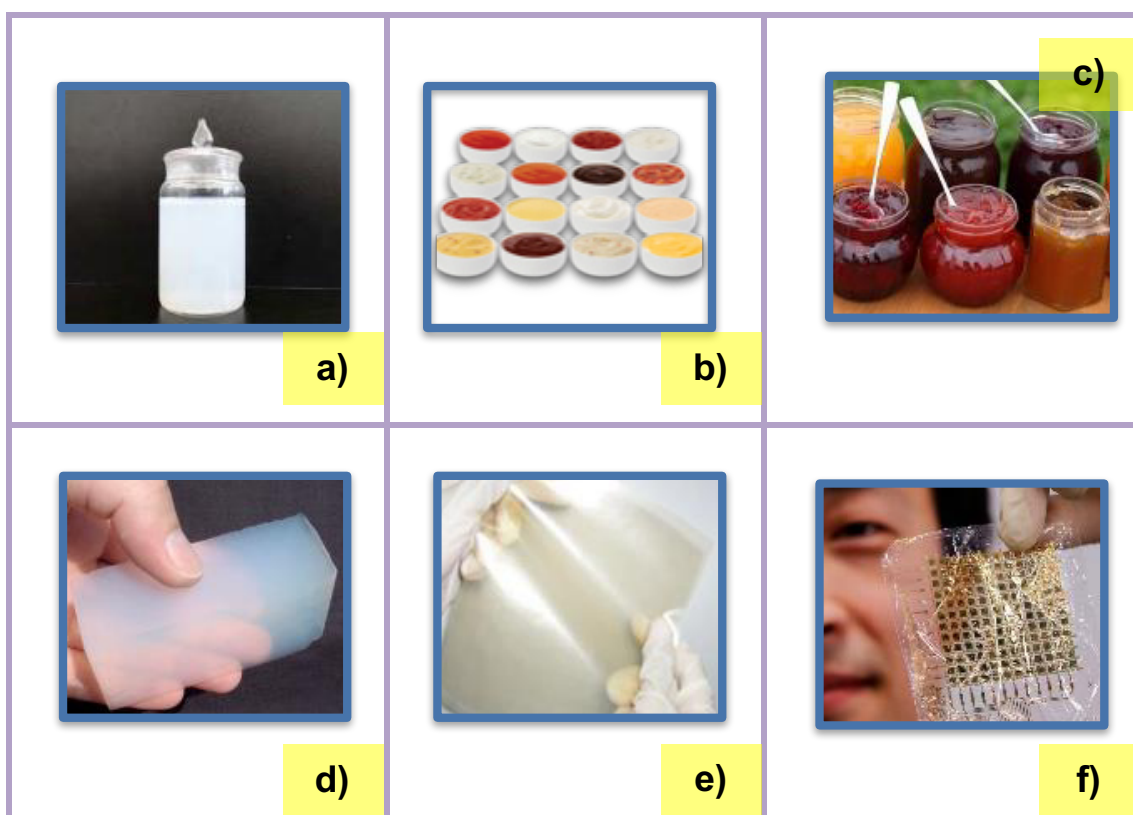
También se puede disminuir la permeabilidad al agua mediante la obtención de compositos con arcilla o hacer una modificación química a las nanopartículas y así mejorar las propiedades de barrera de gases.

Material	Módulo [GPa]	Densidad [g cm <sup>-3</sup> ]	Módulo específico [GPa [g <sup>-1</sup> cm <sup>-3</sup> ]
Aluminio	69	2.7	26
Acero	200	7.8	26
Vidrio	69	2.5	28
Nanocelulosa cristalina	138	1.5	92

*Tabla 2 Comparación de las propiedades de materiales convencionales y las propiedades de la nanocelulosa cristalina [4].*

## 2.5 Aplicaciones

A pesar de que la nanocelulosa es el polímero natural más abundante en la Tierra, solo recientemente ha ganado importancia como un material de ingeniería, en forma de nanocelulosa. Varias iniciativas han surgido para la producción de nanocelulosa a gran escala. Materiales a base de nanocelulosa son sustentables, reciclables y no tóxicos. Por lo tanto, tienen el potencial de ser materiales verdaderamente verdes, con muchas propiedades útiles e inesperadas.



*Figura 2.5 Aplicaciones de la nanocelulosa. En (a) los primeros usos en soluciones médicas en el año de 1982, en (b) utilizado como emulsificante, (c) aplicación de la nanocelulosa en la industria de alimentos, en este caso mermeladas, (d) aerogel de nanocelulosa (e) película de nanocelulosa utilizada para el empaque de alimentos y (f) película de nanocelulosa con circuito impreso [2]*

### **Nanocelulosa fotónica**

Estudios recientes coinciden en el gran potencial de la nanocelulosa en aplicaciones fotónicas gracias al comportamiento cristal líquido de la NCC que da como resultado películas iridiscentes. En la revisión anterior se mostró que la NCC y NCF pueden formar películas transparentes. La versatilidad de estos materiales es resultado de la naturaleza y superficie química de la celulosa. Es relativamente fácil hacer compatible a la nanocelulosa con componentes hidrofóbicos e hidrofílicos.

Las plantillas de nanocelulosa han podido entrar en una diversa gama de materiales quirales como la sílice mesoporosa, organosilica, dióxido de titanio nanocristalino, carbono, así como polímeros nanocompuestos de NCC [2]. Estos



sistemas incluyen filtros ópticos, recubrimientos antirreflejantes, actuadores blandos y flexibles, hidrogeles sensibles y electrónica;

Además se han preparado otros materiales con diversas propiedades ópticas como fluorescencia, plasmones de superficie, bajo índice de refracción y bloqueos para UV [2].

Las películas de NCF son viables para usarse como sustratos optoelectrónicos, así como en revestimientos y envases debido a sus propiedades mecánicas y a su transparencia. El inconveniente que presentan las NCF respecto a la NCC es la alta viscosidad de la NCF aun cuando se tienen bajas concentraciones, esto limita su uso en revestimientos de alta velocidad. En la tabla 3 se presentan ejemplos de las aplicaciones donde aprovechan las propiedades ópticas. La figura 2.5 e) muestra una película transparente hecha de nanocelulosa que se utilizará para empaquetar alimentos en el año 2010, mientras que la figura 2.5 f) muestra la nanocelulosa como sustrato para un circuito impreso.

En esta revisión se ha presentado que películas de NCC presentan atractivas propiedades ópticas, mecánicas, barrera a los gases y absorción de agua [2].

Las películas de NCC, se están desarrollando para muchas nuevas aplicaciones, incluyendo el diagnóstico, películas conductoras transparentes para la electrónica, la ropa inteligente, pantallas electrónicas que son ópticamente transparentes y aplicaciones de membrana que comprenden las células de combustible, la ingeniería de tejidos y la purificación de líquido mediante filtración.

Una propiedad interesante de las películas de nanocelulosa es el color puede ser modificado dependiendo espesor de la película. Esto se debe a que la celulosa transfiere su estructura quiral a la película reflejando la luz con una longitud de onda igual al índice de refracción y a la distancia de una vuelta completa de la hélice medida de forma paralela al eje de la misma. El tamaño de este último, depende de parámetros como temperatura, concentración, fuerza iónica y la presencia de campos magnéticos [1].

### **Aerogeles y Espumas de Nanocelulosa**

Las espumas y aerogeles son arreglos nanoestructurados estables 3D y aunque aún no han sido investigadas a profundidad en los últimos años ha despertado un gran interés por su baja densidad y alta área superficial. La reacciones químicas de entrecruzamiento ha sido utilizadas recientemente para producir aerogeles de NCC y estos mostraron excelentes propiedades mecánicas y la recuperación de su forma en el agua.

El método de secado por liofilización es también utilizado para preparar aerogeles y espumas. En el caso de las espumas el tamaño, concentración, son importantes para la autoorganización de las partículas y la forma final de las espumas [2]. En la figura 2.5 d) se muestra una película aerogel producida en el año 2014.

### **Nanocelulosa en la industria alimentaria**

En la industria alimentaria se ha utilizado CB como espesante para masas, estabilizante en la fabricación de helados, gelificante para la preparación de Tofu y como agente de suspensión de cocoa en bebidas a base de cacao. También se ha utilizado como emulsificante, cuyo principal atributo es el bajo contenido de grasas.

Se ha demostrado que las películas de nanocompuestos en el empaque extienden la vida útil de alimentos, y también mejoran su calidad, ya que pueden servir como vehículos para sustancias activas, tales como antioxidantes y antimicrobianos [11]. En la figura 2.5 c) con mermeladas espesas en donde fue utilizada la nanocelulosa, en el año 1983 [2].

### **Nanocelulosa en la industria farmacéutica**

La nanocelulosa es un soporte adecuado para la inclusión de fármacos gracias a sus propiedades mecánicas morfológicas y de permeabilidad y se ha probado en el desarrollo de sistemas de liberación controlada transdérmica y oral.

También se ha llevado a cabo pruebas desarrolladas in vivo para estudiar la biocompatibilidad que demuestran la buena tolerancia de la piel a los parches transdérmicos de nanocelulosa bacteriana para diversas aplicaciones farmacéuticas. Por ejemplo la nanocelulosa bacteriana actúa como un antimicrobiano contra *Staphylococcus aureus* y *Bacillus subtilis* [9]. En la figura 2.5 a) la nanocelulosa es utilizada en 1982 en suspensiones para fármacos [2].

### **Nanocelulosa en compositos poliméricos**

La nanocelulosa se ha utilizado para modificar las propiedades químicas y mecánicas de diversos polímeros. Por ejemplo se han preparado compositos con polímeros conductores como el polipirrol (PPy) y polianilina (PANI) para aplicaciones de almacenamiento de energía y se ha mostrado una mayor estabilidad y mejora la capacidad de almacenamiento de carga [13]. Además al combinar la NCC con polímeros conductores, la NCC mejora las propiedades mecánicas que suelen ser carentes en los polímeros conductores y resulta favorable para la creación de películas flexibles.

Por otro lado, algunos autores han trabajado en el diseño de compositos y para mejorar las propiedades eléctricas de la NCC han incorporado partículas de polianilina lo que resulta en películas flexibles y conductoras de electricidad.

Se han realizado trabajos en los que la nanocelulosa es utilizada como matriz y después se le añade polianilina para producir películas flexibles y conductoras de electricidad.

Recientemente se desarrollaron exitosamente suspensiones acuosas, a base de nanocelulosa y polianilina (PANI) con contenidos que oscilaron entre 5 y 80 wt.%, estas películas mostraron una alta resistencia mecánica de 178 MPa, y un umbral de percolación de la conductividad eléctrica de 4,57 vol. % de contenido de PANI [13].

Aunque la polianilina es un polímero intrínsecamente conductor, es un material muy prometedor de bajo costo y alta estabilidad medioambiental. Es muy difícil su incorporación a otros materiales debido a su inmiscibilidad y baja solubilidad en la mayoría de solventes orgánicos disponibles. Es por ello que se

buscan otras alternativas de nanoestructuras para la preparación de películas de NCC con alta conductividad eléctrica.

La combinación de la nanocelulosa con PANi también resulta en películas con conductividad eléctrica y excelentes propiedades mecánicas. Este gran potencial es usado en recubrimientos anticorrosivos, adhesivos, materiales de blindaje de interferencias electro-antiestáticas, sensores inteligentes biodegradables o actuadores y baterías [13].

## **2.6 Métodos de obtención de la nanocelulosa**

### **Método Kraft**

Uno de los métodos más utilizados para la obtención de celulosa son los procesos químicos, que comúnmente consisten en la separación de fibras celulósicas mediante la disolución de la lignina. Cuando el reactivo usado es un álcali, se denomina proceso alcalino y cuando además del álcali se agrega  $\text{Na}_2\text{S}$  para aumentar la velocidad de delignificación, se denomina proceso Kraft.

En el proceso Kraft, la delignificación se lleva hasta el punto de liberación de la fibra, en donde estas son separadas con muy poca energía mecánica. La delignificación se produce en la fase heterogénea: la lignina presente en la materia celulósica (fase sólida) reacciona con el álcali disuelto (fase líquida), se rompe y pasa a la fase líquida. La materia prima celulósica delignificada origina la celulosa. La velocidad de delignificación varía con la temperatura [14].

### **Hidrólisis básica**

De la hidrólisis básica no se tienen tantos estudios como la hidrólisis ácida. La hidrólisis básica o alcalina se aplica con éxito a la celulosa antes de tratamiento previo. Se utiliza hidróxido de sodio y peróxido de hidrógeno. Se busca blanquear y obtener celulosa, así como eliminar parte de la lignina y pectina.

### **Hidrólisis ácida**

La hidrólisis ácida es el proceso principal que se utiliza para producir celulosa nanocristalina, en el que se utilizan generalmente ácido sulfúrico

( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), y después el ácido clorhídrico (HCl) pero también se ha empleado ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) y bromhídrico (HBr). Las regiones amorfas en las cadenas de celulosa son más susceptibles a la hidrólisis ácida, en estas secciones se facilita la ruptura de los enlaces glucosídicos, liberando los cristales individuales. Cuando la hidrólisis se realiza con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , los grupos sulfato cargados negativamente son introducidos en la superficie de los cristales (Figura 2.6) evitando la aglomeración, lo que resulta en una suspensión más estable de NCC. La purificación de las suspensiones se consigue por ciclos de separación por centrifugación y redispersando el precipitado en agua [1] [15].

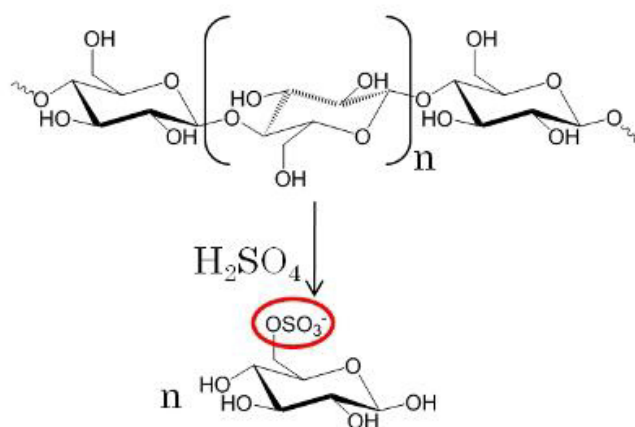


Figura 2.6 Reacción de hidrólisis ácida de nanocelulosa cristalina [16].

Las condiciones de hidrólisis afectan el tamaño y la distribución de las partículas de manera que a mayor tiempo de hidrólisis y temperatura se obtienen menores tamaños. Se ha reportado que las partículas de celulosa en forma de varilla adquiridas de diferentes fuentes a través de la hidrólisis ácida son, básicamente, con un diámetro de 5 a 20 nm, y una longitud de 100 nm pero si las condiciones son muy severas los dominios cristalinos pueden ser completamente descompuestos [17]. Aunque el tratamiento químico no cambie la morfología o cristalinidad de la celulosa, puede reducir la capacidad de refuerzo debido a una disminución en los enlaces de hidrógeno resultado de la inserción de los grupos químicos.

Fuente	Ácido empleado	Concentración del ácido (wt%)	Relación de la nanocelulosa y ácido	Tiempo de reacción (min)	Temperatura de reacción (C°)	Dimensiones, longitud x ancho (nm)
Tunicado	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	55%	1g/100 ml	20	60°	2000 x 10-20
Tunicin, Halocynthia roretzi	HCl	2.5 N	5g/100 ml	45		2000 x 10-20
Paja de trigo	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65%	5 wt%	60	25	150-300 x 5
Tunicin, Halocynthia roretzi	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	48%		13h	55	1560 x 34
Semilla de algodón	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64%	30 g/ 250 ml	120	60	70-150 x 10-20
Pulpa de madera Kraft	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	65%	10 g / 100 ml	10	70	180 ± 75 x 3.5
Pulpa de madera Kraft	HCl	4N	5 g/ 175 ml	225	80	180 ± 75 x 3.5 nm
Eucalipto	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	64%	8.75 g/ml	25	45	147 ± 7 x 4.8 ± 0.4

Tabla 3 Nanocelulosa cristalina preparada con diferentes ácidos y concentraciones [13].

## Oxidación TEMPO

La oxidación catalítica usando TEMPO ha abierto un nuevo campo de la química conversión eficiente y selectiva de grupos hidroxilo alcohólicos a aldehídos, cetonas y grupos carboxilo en condiciones suaves. En esta experimentación cantidades catalíticas de TEMPO y NaBr se disolvieron en soluciones a pH 10-11, y la oxidación se inició mediante la adición de solución de NaClO como un oxidante primario. Anteriormente, cuando la oxidación TEMPO / NaBr / NaClO se aplicó a celulosas nativas como algodón, pulpas Kraft blanqueadas y celulosa bacteriana, incluso bajo condiciones de oxidación fuertes o para tiempos de reacción prolongados, no se obtuvieron casi ninguna o sólo pequeñas cantidades de productos solubles en agua. Tampoco presentaba cambios en su cristalinidad [18].

Cuando la oxidación TEMPO / NaBr / NaClO a pH 10 y la temperatura ambiente se aplica a las celulosas nativas con la estructura cristalina de la celulosa I, celulosas de madera, pulpa termomecánica de madera blanda, celulosa bacteriana y fibra de ramio, las morfologías fibrosos se mantienen intactas incluso después de la oxidación con cantidades suficientes de reactivos.

## 2.7 Métodos de obtención de las películas de nanocelulosa

Para la obtención de películas de nanocelulosa usualmente se llevan a cabo mediante *la técnica de vaciado*. Las películas de compuestos poliméricos con nanocelulosa, se preparan mediante la mezcla de los componentes en medio acuoso por periodos prolongados (24h) a temperatura ambiente. La mezcla se vierte directamente en cajas Petri y se deja secar a temperatura ambiente. La película es despegada de la caja Petri cuando se termina de evaporar el agua. Esta técnica se ha empleado en la preparación de películas de PANi/Nanocelulosa (figura 2.7).



Figura 2.7 Película a base nanocelulosa con 20wt% PANI que puede ser doblada 180° con un espesor de 50 $\mu$ m [13]

De la misma manera se reportó la elaboración de películas de nanocelulosa de pulpa Kraft, la dispersión se vertió en caja Petri y se secó a 40° C durante 3 días. Las películas resultantes fueron de espesores de 1571 mm se acondicionaron a 23 ° C y 50% de humedad relativa antes de su uso [19].

Otro método que se reporta para obtener películas o láminas de nanocelulosa fibral es *mediante el drenaje de una suspensión* de fibras sobre un alambre en movimiento, parecido a un tejido, que da como resultado la producción de un material flexible y continuo a partir de fibras discontinuas. Su proceso es flexible y eficiente, está ampliamente disponible en todo el mundo para producir materiales de alto rendimiento a muy bajo costo. Se utilizan también los poli-electrólitos a menudo como agentes de retención y para controlar la estructura la película, tamaño de poro, la estructura coloidal y de distribución de fibra [20].

*El método de filtrado* también es reportado, se agita la suspensión de nanocelulosa por 2 minutos con un agitador de mano y después se pasa a través de un filtro de tamaño de malla 150. La suspensión se drena por completo cuando la superficie reflectante de la película húmeda se volvió mate. Al formarse la lámina, la película húmeda se separa de la malla y se coloca entre papeles secantes. Las películas húmedas se secan a 112 °C durante 10 minutos [20]. La suspensión drena más rápido cuando se aplica vacío (Figura 2.8).



*Figura 2.8 Obtención de película por el método de filtrado, aplicando vacío.*

## **2.8 Grafeno**

El Óxido de Grafeno (GO) es grafito oxidado en el que se intercalan grupos funcionales de oxígeno. Los grupos funcionales pueden ser removidos por diferentes métodos ya sea reducción térmica, reducción química ó electroquímica [21]. En el caso de la reducción por método químico se utilizan reactores como hidrato de hidracina o boro hidruro de sodio, el más recomendable es este último, ya que la hidracina puede dejar impurezas como oxígeno y nitrógeno, aparte que es altamente tóxico. [22].

Entre las propiedades del GO se encuentra que es impermeable a gases y a líquidos, pero no al agua. Propiedad que se puede aprovechar para la destilación del alcohol. La flexibilidad también es otra propiedad sobresaliente,



dada su estructura atómica, la forma en la que se entrelazan las distintas capas lo convierte en un material muy flexible. Candidato para fabricación de láminas conductoras ya que se pueden depositar sobre cualquier sustrato y ser utilizado como sensor químico o dispositivo de cristal líquido. El GO presenta buena resistencia a la ruptura ya que tiene una resistencia de 55 Newtons por metro. La conductividad eléctrica depende del grado de oxidación y el método de síntesis, por lo que el GO altamente oxidado sería un mal conductor pero esto puede controlarse con diferentes métodos químicos y a la vez desarrollar las propiedades eléctricas para adaptarse a las aplicaciones necesarias [22].

Recientemente, películas conductoras y ópticamente transparentes se han convertido en un componente importante de los dispositivos electrónicos, incluyendo las pantallas de cristal líquido (LCD), y celdas solares. La mayoría de las películas conductoras transparentes se componen de óxido de indio y estaño (ITO). Sin embargo, el ITO es un material caro, frágil, y no amigable con el medio ambiente. Por lo tanto, los conductores orgánicos como el grafeno son una gran opción [23].

El grafeno, con propiedades eléctricas, ópticas, mecánicas y térmicas atractivas, se considera un candidato ideal para electrodos conductores transparentes (TCE) en muchos dispositivos optoelectrónicos, incluyendo dispositivos basados en nitruro de III [24].

La resistividad de láminas grafeno es menor que la del cobre y la plata, lo que es el más bajo de resistividad a temperatura ambiente; las láminas de grafeno presentan excelentes propiedades eléctricas y se han utilizado en dispositivos electrónicos y biosensores. El grafeno exhibe excelentes propiedades ópticas, con transparencia de un 96% para monocapa de grafeno en un sustrato de vidrio [23, 4].

El grafeno es una sola hoja plana de átomos de carbono híbridos unidos a  $sp^2$  con orbitales atómicos  $s$ ,  $p_x$  y  $p_y$  en cada átomo de carbono formando tres enlaces  $\sigma$  fuertes con otros átomos vecinos. El orbital  $p_z$  restante de cada átomo de carbono produce una banda llena de  $\pi$  orbital (banda de valencia) y una banda vacía de  $\pi^*$  orbital (banda de conducción). Debido a su estructura especial, alta

área superficie, alta resistencia mecánica y excelentes propiedades eléctricas, el grafeno ha sido considerado uno de los candidatos más atractivos para sustratos transparentes conductores, baterías de litio, transistores de efecto de campo, sensor químico y nanocompuestos poliméricos.

El grafeno como transductor electrónico puede mejorar la sensibilidad del sensor de humedad a base de PVA, y la conductividad del grafeno puede ser influenciada por las moléculas del agua absorbidas en la superficie [16].

Sin embargo, la hidrofobicidad de las nanoláminas grafeno hace que sea difícil de ser dispersado en disolvente polar o matriz de polímero, y limitan en gran medida su aplicación práctica. Por lo tanto, para aumentar la miscibilidad con los polímeros, el grafeno se modificó para numerosos enfoques. Los investigadores han demostrado que tanto métodos covalentes y métodos de funcionalización no covalentes podrían mejorar la dispersabilidad de grafeno en la matriz polimérica de manera eficaz [16].

Las modificaciones físicas y químicas superficiales en el grafeno pueden mejorarla dispersión de las láminas de grafeno, en general disminuyen la conductividad y el comportamiento mecánico de los materiales compuestos. Por lo tanto, la fabricación de novedosos sensores de humedad de alto rendimiento con una mayor sensibilidad, estabilidad y respuesta rápida sigue siendo un gran desafío [16].

Los nanomateriales de carbono tales como nanotubos de carbono, fullerenos, y más recientemente óxido de grafeno (GO) y la reducción de óxido de grafeno (RGO) han ganado un gran interés. El GO posee características únicas, tales como la síntesis fácil, grupos funcionales abundantes y buena biocompatibilidad, por lo que es muy adecuado para aplicaciones biomédicas [25]. Muchos grupos de investigación han utilizado el GO y RGO para biodetección, administración de fármacos, la ingeniería de tejidos y para otras aplicaciones biomédicas [25].

Para la fabricación de películas delgadas a base de grafeno, se han empleado principalmente métodos de deposición basados en soluciones, tales

como revestimiento por inmersión, conjunto de capa por capa, recubrimiento por rotación o recubrimiento por pulverización [25].

Debido a la falta de estabilidad de GO y algunos de sus derivados en muchos disolventes, diversos tipos de aditivos han sido investigados para la producción de suspensiones estables de GO. Los iones metálicos adsorbidos en GO se utilizan comúnmente como aditivos para producir cargados positivamente suspensiones GO.

## **2.9 Películas Conductoras**

Las películas transparentes conductoras son componentes esenciales para utilizados principalmente como electrodos para diversos dispositivos óptoelectrónicos tales como las platillas de cristal líquido (LSD), pantallas plasma (PDs), paneles táctiles, diodos emisores de luz de origen orgánicos (OLEDs) y fotovoltaicos [26]. También encuentran uso en aplicaciones de descarga electrostática (ESD), aunque el rango requerido de resistividad superficial es mucho mayor,  $10^9$ - $10^{12}$  Ohm/sq, en comparación con el requerido para la industria de la pantalla, usualmente inferior a  $10^3$  Ohm / sq comparado con el requerido para la industria de las pantallas, que usualmente inferior a  $10^3$  Ohm/sq [26].

Una serie de estudios recientes describieron la preparación de películas flexibles eléctricamente conductoras transparentes donde la ITO es completamente eliminada [26]. Los materiales más utilizados recientemente son los nanotubos de carbono, el grafeno, y polímeros procesables intrínsecamente conductores y solubles, así como el poly (poli-3, 4-etilendioxitiofeno) poliestireno sulfonato (PEDOT: PSS). Las películas basadas tanto en nanotubos de carbono como en grafeno dependen de la formación de una capa continua de película delgada de carbono sobre un sustrato flexible [26].

Para la preparación de películas conductoras, el método roll-to-roll es el más disponible, pero el proceso es costoso y tiene otras limitaciones actualmente. La pulverización, la evaporación reactiva, la deposición química en

fase vapor, los procesos sol-gel y el recubrimiento por pulverización son otros procesos utilizados para recubrir fina y continuamente de capa conductora de electricidad sobre sustratos flexibles.

## **2.10 Técnicas de caracterización:**

### **Microscopio electrónico de barrido (MEB):**

En el microscopio electrónico de barrido la superficie de la muestra a examinar se barre con un haz de electrones y el haz reflejado de los electrones se colecta para construir una imagen y muestra con igual velocidad de barrido en un tubo de rayos catódicos.

El MEB está equipado con diversos detectores, entre los que se pueden mencionar: el detector de electrones secundarios para obtener imágenes de alta resolución SEI (Secondary Electron Image), un detector de electrones retro dispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie BEI (Backscattered Electron Image), y un detector de energía dispersiva EDS (Energy Dispersive Spectrometer) permite coleccionar los Rayos X generados por la muestra y realizar diversos análisis semicuantitativos y de distribución en superficies.

Las principales propiedades del SEM son la alta resolución (~1 nm), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

Para la preparación de las muestras es sencilla las principales características son: muestra sólida, conductora. Si la muestra no es conductora, es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras. De lo contrario, las muestras no conductoras se trabajan en bajo vacío o mediante el uso de un detector que trabaje a condiciones de bajo vacío en donde un gas se introduce a la cámara de análisis para disipar los electrones acumulados en la superficie de la muestra durante el barrido.

En MEB se puede analizar la morfología de la superficie, la adherencia de fibra matriz en polímeros, cambios morfológicos de materiales sometidos a tratamientos químicos, formas de cristalización de minerales. Permite generar

imágenes de una superficie con alta resolución, con intervalos grandes de aumentos y apariencia tridimensional.

### **Microscopio Confocal**

La microscopía confocal es una tecnología que permite observaciones a una mayor nitidez, resolución y contraste que la que se puede lograr con microscopía óptica convencional, permitiendo avances significativos en diversas ciencias. El principio de la microscopia confocal se basa en que el láser aplicado a una longitud de onda determinada en la muestra hace que moléculas excitadas de la misma emitan fluorescencia (autofluorescencia o fluorescencia asociada) a una longitud de onda superior a la aplicada, y además elimina la luz reflejada o fluorescente procedente de los planos fuera de foco. Para ello se ilumina una pequeña zona de la muestra y se toma el haz luminoso que proviene del plano focal, eliminándose los haces procedentes de los planos inferiores y superiores o explicado de forma simple añade el principio de iluminar el espécimen punto por punto y elimina la luz proveniente de los planos no enfocados. Para esto se utiliza una fuente de luz muy potente, así como también un filtro con una apertura que se coloca en el trayecto del rayo de luz. Emplea un sistema láser que aplica el haz de luz en forma de barrido, en una pequeña parte de la muestra y la penetra, con lo cual se logran imágenes en diferentes planos focales que permiten el análisis tridimensional de las estructuras analizadas. Algunas ventajas de la microscopía confocal son la alta sensibilidad en la observación, una mayor resolución comparada con la microscopia óptica y la obtención de imágenes tridimensionales [27].

Los microscopios confocal modernos son instrumentos sofisticados y sus elementos principales son:

- La fuente de luz: Generalmente emplea una fuente de luz muy poderosa (laser o lámpara de arco). Se pueden utilizar sistemas de rayos laser multi-frecuencia (en el rango ultravioleta, luz visible e infra-roja) adaptados a los tipos de marcadores fluorescentes empleados para el contraste de los elementos celulares. Se han desarrollado dos técnicas, la de escaneo con un solo rayo (laser) y el escaneo con múltiples rayos. La primera es la más popular y emplea

un par de espejos controlados por computadora para escanear el espécimen. La técnica multi rayos utiliza una lámpara de arco y el escaneo se realiza gracias a un disco rotatorio (disco de Nipkow) conformado por micro-lentes y micro-agujeros. Esta última técnica de iluminación disminuye el daño a los especímenes e incrementa la detección.

- Sistema óptico: El sistema óptico de los microscopios está basado en los principios fundamentales que se mantienen inalterados, sin embargo están complementados con los avances en óptica moderna y la tecnología electrónica.
- Filtros de interferencia: Incluyen espejos dicromáticos o dicroicos, barreras con agujero de diámetro variable y diversos filtros de excitación (para seleccionar la longitud de onda de excitación del fluorocromo).
- Detectores: Son fotodetectores muy sensibles a la fluorescencia emitida. Para los microscopios con múltiples rayos generalmente se usan cámaras CCD (charge- coupled device).
- Computadora: Configurada con los requisitos suficientes de memoria y procesador, tarjetas de video de alta resolución, complementadas con software de captura, análisis y procesamiento de imágenes, así como también de impresoras de muy alta calidad.

### **Espectroscopia RAMAN**

Es una técnica no destructiva que no altera la superficie sobre la cual se lleva el análisis aunque se realiza directamente sobre ella, tampoco requiere de una preparación especial.

Es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. Su análisis se basa en el examen de luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente.

El efecto Raman se produce cuando la luz incide sobre una molécula e interactúa con la nube de electrones de los átomos de esa molécula. El fotón incidente excita uno de los electrones a un estado virtual. La molécula se excita desde el estado basal a un estado de energía virtual, y se relaja a un estado vibracional excitado, lo que genera la dispersión de Raman Stokes. Si la molécula ya se encontraba en un estado elevado de energía vibracional, la dispersión Raman se llama entonces dispersión Raman anti-Stokes.

Los analizadores Raman tienen muchas aplicaciones prácticas. En física del estado sólido Raman se utiliza para caracterizar los materiales, medir la temperatura, y encontrar la orientación cristalográfica de una muestra. La espectrometría Raman se puede utilizar para observar otras excitaciones de baja frecuencia en los sólidos, como plasmones, y excitaciones de brecha en superconductores. La dispersión Raman mediante un cristal anisotrópico da información sobre la orientación del cristal. La polarización de la luz de dispersión Raman en relación con el cristal, y la polarización de la luz láser, pueden utilizarse para conocer la orientación del cristal, siempre que la estructura cristalina sea conocida.

Los espectros Raman pueden ser obtenidos a partir de un volumen muy bajo ( $<1\text{ }\mu\text{m}$  de diámetro); estos espectros permiten la identificación de especies presentes en ese volumen. El agua no interfiere de manera apreciable. Por lo tanto, la espectroscopia Raman es adecuada para el examen microscópico de minerales, materiales como cerámica y polímeros, y células y proteínas. Un microscopio Raman consiste de un microscopio óptico estándar con un láser de excitación, un monocromador y un detector sensible (como un dispositivo de carga acoplada (CCD), o un tubo fotomultiplicador (PMT)).

La microscopía Raman y, en particular, la microscopía confocal, disponen de una resolución espacial muy alta. Por ejemplo, las resoluciones laterales y de profundidad son de  $250\text{ nm}$  y  $1.7\text{ }\mu\text{m}$ , respectivamente, utilizando un microespectrómetro confocal Raman con la línea de  $632.8\text{ nm}$  de un láser de He-Ne con una abertura de  $100\text{ }\mu\text{m}$  de diámetro.

**Difracción de Rayos X (DRX):**

La difracción de Rayos X es una técnica experimental para el análisis de materiales que se basa en el fenómeno de difracción de Rayos X por sólidos en estado cristalino.

Con la DRX se determina el arreglo de átomos en los compuestos sólidos para medir longitudes y los ángulos de enlace.

Cuando 2 o más ondas pasan por una misma región del espacio, se observa el fenómeno de interferencia como aumento o una disminución de la amplitud total de la onda.

Cuando un haz de rayos X monocromáticos atraviesa un cristal, tiene lugar la dispersión del haz como resultado de su interacción con los electrones de los átomos o iones del cristal. Esta dispersión se puede analizar para reconocer diferentes planos de átomos o iones que se forman como resultado del carácter repetitivo de la estructura del cristal. Cada plano de átomos puede dispersar solamente una pequeña parte del haz de rayos. Podrían producirse nada más que simples reflexiones y dispersión de los Rayos X, si las capas de los átomos en el cristal no tuviesen un espaciado del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los Rayos X. Pero la reflexión no es tan sencilla y se perturba por superponerse la interferencia de Rayos X difractados en las diferentes capas.

## Capítulo 3

# DESARROLLO EXPERIMENTAL

### Materiales

El material utilizado proviene de *Agave salmiana*, del cual se obtiene la fibra y matriz por separado. Para la hidrólisis básica se utiliza NaOH (hidróxido de sodio 5wt%) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peróxido de hidrógeno 32%) mientras que para la hidrólisis ácida H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ácido sulfúrico 96.6%). Ambas hidrólisis con agua



desionizada. Para la oxidación TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina, oxil-radical) se utiliza NaOH (hidróxido de sodio 99.9%), HCl (ácido clorhídrico 99%), NaBr (bromuro de sodio 98%), TEMPO, NaClO (hipoclorito de sodio 99%).

### Separación de matriz y fibra

Se plantea un método de obtención de nanocelulosa, a partir de la separación de materiales naturales fibrosos en este caso *Agave salmiana* en sus componentes de fibra y matriz, el cual se integra de las siguientes etapas, en donde no se requiere de tratamiento químico [28].

1. Limpieza y corte de la materia fibroso natural.
2. Liofilizado de la materia vegetal.
3. Proceso de molienda de material vegetal.
4. Separación de los componentes matriz/fibra con tamiz 150.
5. Almacenamiento por separado de matriz y fibra de *Agave salmiana* en ambiente seco como se muestra en la figura 3.1

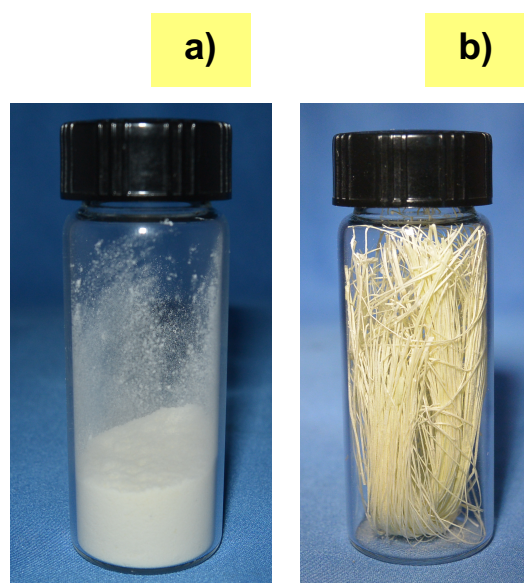
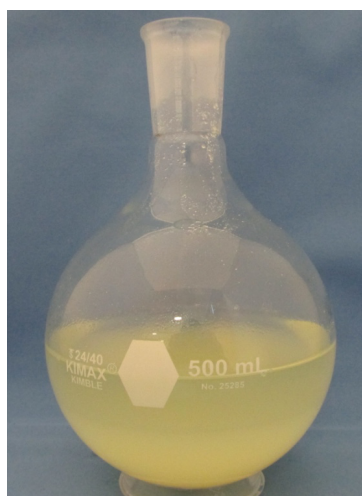


Figura 3.1 Matriz (a) y fibra (b) de *Agave Salmiana*.

### Extracción de nanocelulosa

Para llevar a cabo la síntesis de la matriz se prepara NaOH al 5wt%: se analizan 25.07 g de NaOH y se depositan en 500 ml de agua desionizada para

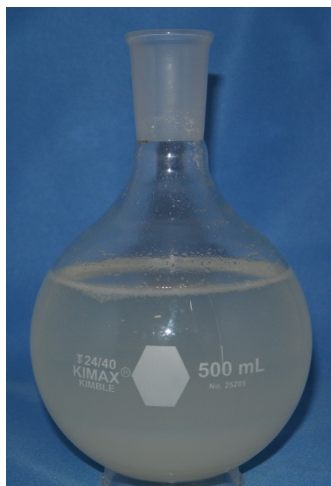
después ser dispersado colocándolo en una plancha de agitación por mínimo 15 minutos con ayuda de un magneto o agitador (Figura 3.1). Después, se procede a pesar 3.02 g de matriz de agave, la cual se deposita en un matraz bola de 500 ml con 200 ml de agua desionizada y al igual que la solución 5wt % de NaOH se le coloca un agitador magnético para llevar a cabo la dispersión durante 30 minutos. Se empieza a percibir un importante cambio de color en la solución, ya que de ser blanca cristalina pasa a un color verdoso (Figura 3.2). En este proceso utilizamos temperatura ambiente.



*Figura 3.2 Matriz de Agave salmiana después de agitación en agua desionizada y NaOH.*

### ***Hidrólisis básica de la matriz***

A continuación, se realiza la hidrólisis básica la cual consiste en llevar el matraz que contiene la matriz al baño de aceite a una temperatura de 50 °C, y se espera a que la solución llegue a la temperatura deseada para añadir 22 ml de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (peróxido de hidrógeno) y 48 ml de agua desionizada y dejar la reacción durante 90 minutos. Todo el procedimiento se realiza en agitación constante. Al terminar el tiempo establecido de 90 minutos, se retira el matraz bola del baño de aceite (Figura 3.3).



*Figura 3.3 Matriz de Agave salmiana después de hidrólisis básica.*



*Figura 3.4 Centrifuga modelo Allegra X-22R en la cual se realizan los lavados de la matriz.*

### **Hidrólisis ácida**

Transcurridos los 90 minutos se retira del baño de aceite y se espera a que precipite y enfríe por 30 minutos y se comienzan los lavados con ayuda de la centrifuga esto con el fin de neutralizar, también con ayuda de un analizador de pH para la medición del pH de los residuos líquidos de la muestra.

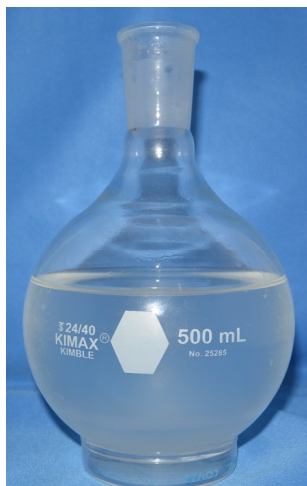
Los lavados se realizaron a 9500 revoluciones por minuto, durante 15 minutos a una temperatura entre 20°C y 25°C. Se utilizan aproximadamente 9 lavados de 15 minutos antes de llegar a pH neutro (Figura 3.5).



*Figura 3.5 Matriz de Agave salmiana neutralizada después de hidrólisis básica.*

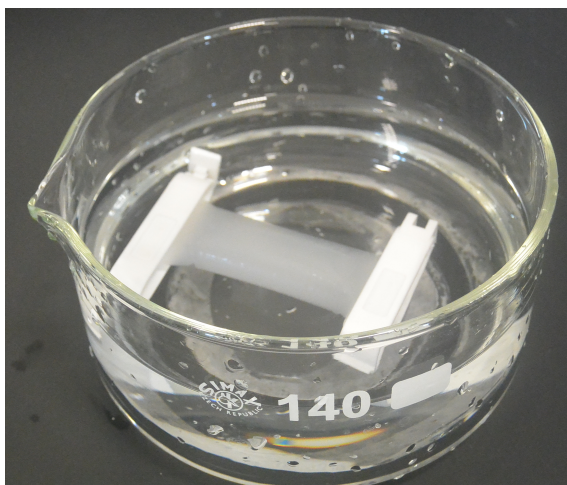
Posteriormente, se lleva a cabo la hidrólisis ácida, para la cual se utilizan 68 ml de agua desionizada y 32 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  esto en una probeta, la cual, por seguridad, es puesta dentro de un vaso de precipitado de 1 litro que contiene hielos y agua debido a que la solución con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  hace una reacción de calentamiento.

Se prepara nuevamente el baño de aceite a una temperatura de 55 °C y se coloca dentro el matraz que contiene la matriz ya neutralizada, a la cual se le añade la solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mencionada anteriormente y se deja en agitación constante durante 45 minutos. El matraz debe quedar sumergido dentro del baño de aceite de tal manera que sea el mismo nivel el del baño de aceite y la solución de matriz. En la figura 3.6 se aprecia la matriz de *Agave salmiana* después de hidrólisis ácida, con algunas partes ya no percibidas a simple vista y con un color blanco semi-transparente



*Figura 3.6 Matriz de Agave salmiana después de hidrólisis ácida.*

Transcurrido el tiempo mencionado de 45 minutos se procede a realizar nuevamente los lavados para buscar el pH neutro. Se realizan los lavados, los 3 primeros utilizando la centrifuga Allegra X-22R para compactar por completo nuestro material que se colocara dentro de una membrana que nos ayudará a hacer los lavados solamente cambiando el agua desionizada sin perder el material que está dentro (Figura 3.7). Se cambia el agua cada dos días, se requiere el cambio de agua 3 veces antes de llegar a pH neutro.



*Figura 3.7 Matriz de Agave salmiana dentro de la membrana después de hidrólisis ácida.*



*Figura 3.8 Nanocelulosa de Matriz de Agave salmiana neutralizada.*

Ya con la matriz neutra (Figura 3.8) después de hidrólisis ácida centrifugamos por 30 minutos para eliminar la mayor cantidad de agua posible. Para pasar a liofilizar por 72 horas (Figura 3.9).

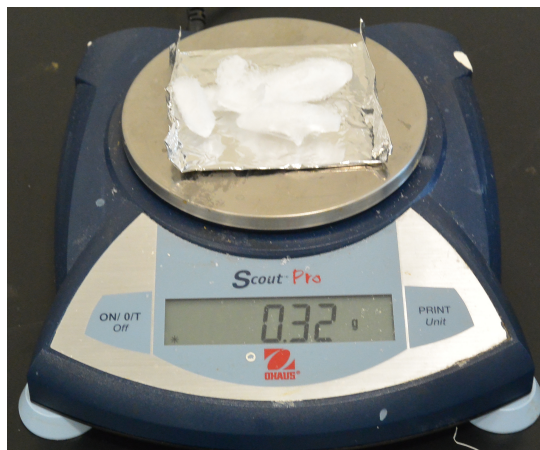


*Figura 3.9 Matriz de agave después de liofilizar.*

### ***Oxidación TEMPO***

Con la matriz de agave libre de humedad se pesa la matriz de agave dando como resultado .32 g y se inicia la oxidación TEMPO (Figura 3.10).





*Figura 3.10 0.32 gr de matriz de agave después de liofilizar.*

Se preparan 10 ml de solución NaOH al 0.5M y 10ml de solución HCl al 0.1M ambas soluciones. En 32 ml de agua desionizada se dispersan los 0.32 g de matriz y se adicionan 0.016 g de TEMPO y 0.01g de NaBr. Esta es la solución A y se deja en agitación constante (Figura 3.11).



*Figura 3.11 Matriz de agave dispersa en agua desionizada.*

Se aforan 5.0 milimoles de NaClO en 10ml de agua, después se mide el pH de la solución y se ajusta a 10 mediante la adición gota a gota del HCl preparado previamente. Ajustado el pH se adiciona toda la solución a la solución A con agitación constante. Se revisa el pH y se ajusta a 10 mediante la adición de la solución de NaOH constantemente. Cuando no haya cambio en el pH, se tapa el vaso y se deja agitando por 72 horas. Se lava mediante centrifugación hasta llegar a pH 6 (Figura 3.12).



*Figura 3.12 Nanocelulosa después de oxidación TEMPO.*

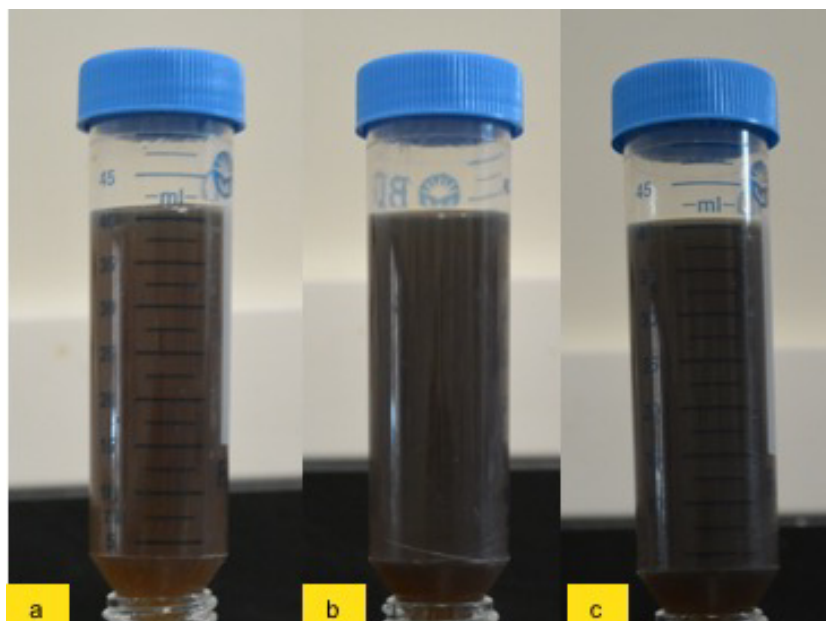
### **Preparación de películas NC-RGO**

Para la preparación de las películas de nanocelulosa con grafeno se preparó una dispersión acuosa de nanocelulosa (10 mg/ml) y se mezcló con una dispersión de óxido de grafeno (GO, 4.3 mg/ml) en las siguientes relaciones vol:vol. 1:1, 0.6:1, 0.4:1 NC:GO. Las soluciones fueron sometidas a ultrasonido durante 10 minutos para lograr una buena dispersión (Figura 3.13). Cada una de las dispersiones resultantes se vaciaron en moldes de aluminio y se llevaron a un horno (Thermo Precision) a una temperatura de 60°C durante 12 horas. Las películas inicialmente tenían forma circular y fueron recortadas a 1 cm de ancho por 3 cm de largo. Se preparó una película de nanocelulosa sin GO para ser usada como control (Cntl) y ver las propiedades ópticas de las películas.

Las películas de nanocelulosa con óxido de grafeno (NC-GO) fueron reducidas químicamente para obtener óxido de grafeno reducido (RGO). Las películas se sometieron a una atmosfera saturada de hidracina al colocar las películas y 0.5ml de hidracina en el horno a una temperatura de 80°C con una



presión de vacío de 20 Pa durante 24 horas. Con esto se obtuvo la reducción del óxido de grafeno (RGO).



*Figura 3.13 Diferentes concentraciones de GO en nanocelulosa. En a) 3 ml de GO en 10 mg de nanocelulosa, b) 5 ml de GO en 10 mg de nanocelulosa, c) 7 ml de GO en 10 mg de nanocelulosa.*

### Caracterización eléctrica

Se obtuvieron las curvas  $I$  vs  $V$  para las diferentes concentraciones utilizando la técnica de dos puntos. La distancia entre electrodos fue de 2.5 cm y el voltaje aplicado fue de un rango de 1 mV a 10 mV utilizando un electrómetro Keithley 2400. Las mediciones se llevaron a cabo en intervalos de 1 mV y tomando 3 mediciones por cada muestra en tiempos de 5 segundos por medición.

Los electrodos (puntos de medición) fueron marcados de acuerdo a las siguientes dimensiones de las películas las cuales fueron medidas con el especímetro Mitutoyo modelo 7301 como se muestra en la tabla 4.

Concentración de película con grafeno	Izquierdo	Centro	Derecho
7ml	0.06mm	0.06mm	0.08mm

5ml	0.08mm	0.13mm	0.06mm
3ml	0.018mm	0.034mm	0.06mm

*Tabla 4 Mediciones de las películas obtenidas para la correcta colocación de los electrodos.*

## Capítulo 4

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Difracción de Rayos X

Las muestras para las pruebas de difracción de rayos X se depositaron sobre vidrio, 0.5 ml. En los resultados de rayos X (Figura 4.1) se encuentra la presencia de celulosa I. En HB se tienen picos en  $2\theta = 11.7^\circ, 15.1^\circ, 24.5^\circ$  y  $30.2^\circ$  que corresponden al oxalato de calcio, que es un mineral presente en la materia prima de manera natural. También se puede observar en HB los picos ensanchados en la base, esto por la presencia de material amorfo como hemicelulosa, lignina entre otros, conocidos también como material no-celulósico, que forman una estructura tridimensional al recubrir la celulosa y funcionar como aglutinante. En HA se aprecia un pico en  $2\theta = 22.38^\circ$  que es un plano característico del plano (200) de la celulosa, con distancia interplanar de 0.39 nm, mientras que el pico en  $2\theta = 16.1^\circ$ , se confirma la presencia de celulosa I. La

hidrólisis ácida ayuda a eliminar los materiales amorfos no-celulósicos y el oxalato de calcio, lo que hace que los picos sean más definidos y con mayor intensidad (HA).

El índice de cristalinidad CrI se midió para ambas muestras y dio como resultado HB= 41, HA= 59 y TO=53. Un incremento en el índice corrobora la extracción de materiales amorfos de la superficie de la celulosa, también muestra una clara diferencia con respecto a la celulosa comercial. Por ejemplo la celulosa obtenida de madera y de algodón, muestran un índice de cristalinidad CrI=80, por lo que se muestra que HA tiene un índice de cristalinidad mucho menor, indicando importantes diferencias en la morfología y arreglo cristalino. Se ha reportado que el índice de cristalinidad tiene una influencia en muchas de las propiedades de la celulosa, especialmente en la interacción con enzimas para la producción de biocombustibles.

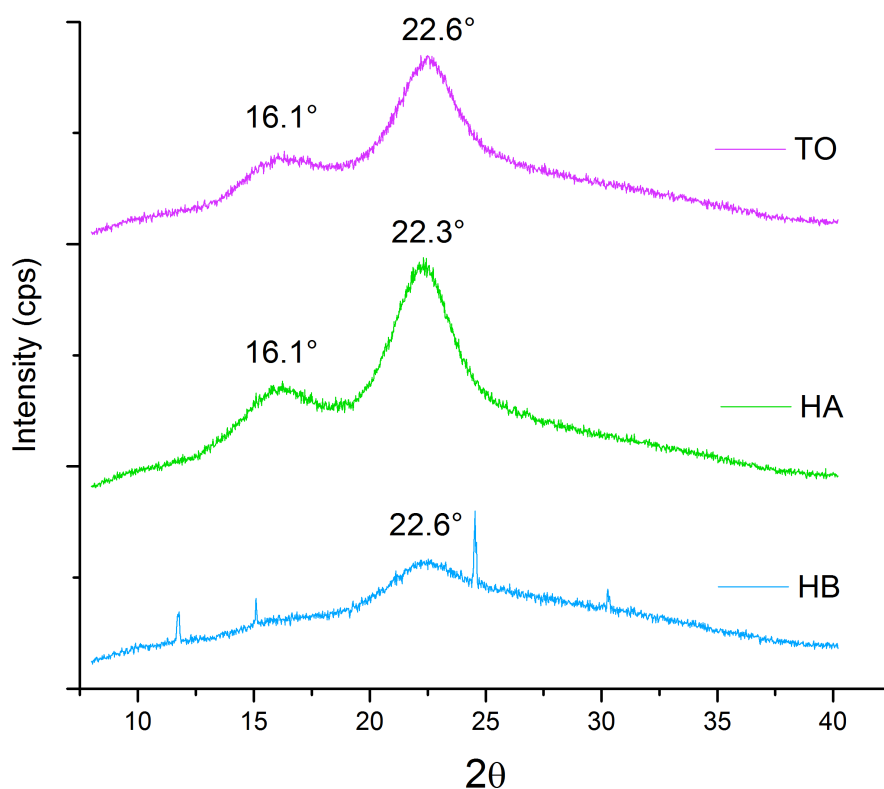


Figura 4.1 Resultados de difracción de rayos X

La tabla 5 muestra los datos utilizados para obtener la distancia interplanar de los picos representativos de la celulosa y otros datos de la estructura cristalina. Dichos valores corresponden con los reportados previamente en la literatura. Se usa la **ecuación 1** para obtener la distancia interplanar y la **ecuación 2** para el índice de cristalinidad.

**Ecuación 1:**

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

**Ecuación 2:**

$$CrI = \frac{I_{total} - I_{am}}{I_{total}} \times 100$$

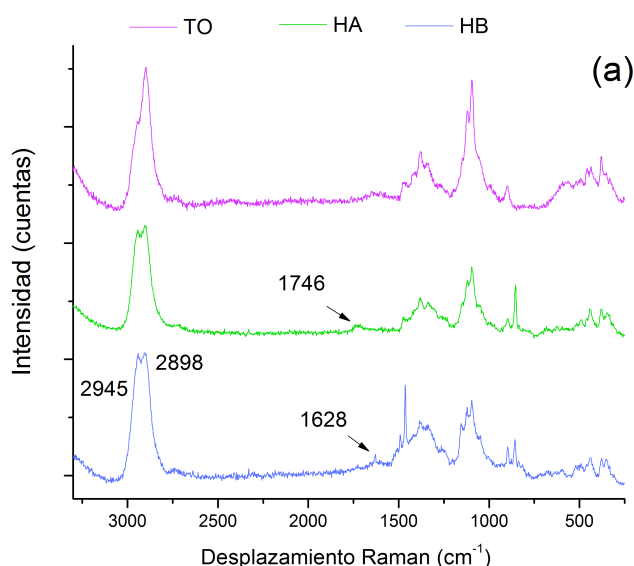
	<b>Plano</b>	<b>2θ (°)</b>	<b><i>I</i><sub>total</sub></b>	<b><i>I</i><sub>am</sub></b>	<b><i>CrI</i></b>	<b><i>d</i> (nm)</b>
<b>HB</b>	200	22.51	1738	1024	41	0.395
<b>HA</b>	200	22.28	3541	1453	59	0.399
<b>TO</b>	200	22.68	2780	1298	53	0.3

*Tabla 5 Distancias interplanares de los dos picos principales de difracción y el índice de cristalinidad.*

## Espectroscopia RAMAN

Los resultados de Raman se muestran en la figura 4.2 (a), donde el espectro refleja los efectos generales de la Hidrólisis básica/ácida sobre la estructura de las muestras. Las bandas localizadas en  $2898\text{ cm}^{-1}$  y  $2945\text{ cm}^{-1}$  generalmente son asignadas a CH y  $\text{CH}_2$  respectivamente.

La banda localizada en  $1121\text{ cm}^{-1}$  está relacionado con el enlace glucósido, que cambia como consecuencia de los enlaces en la estructura molecular de la celulosa. La banda a  $1121\text{ cm}^{-1}$  se comparte por los carbohidratos no celulósicos como la lignina, la cual esta acoplada con el anillo de glucopiranososa en  $1096\text{ cm}^{-1}$ , por lo que la intensidad relativa entre estas bandas se ha usado extensivamente para determinar el grado de delignificación de los materiales, como se muestra en la figura 4.2 (b). La vibración de tensión localizada en  $1628\text{ cm}^{-1}$ , la cual sigue presente después de la hidrólisis básica (HB) corresponde con la hemicelulosa, por lo que solo es eliminada por el tratamiento ácido (HA). Las bandas que se encuentran en  $1491\text{ cm}^{-1}$  y  $1463\text{ cm}^{-1}$  en HB corresponden con el oxalato de calcio. Se encontraron resultados similares mediante difracción de rayos X y FTIR.



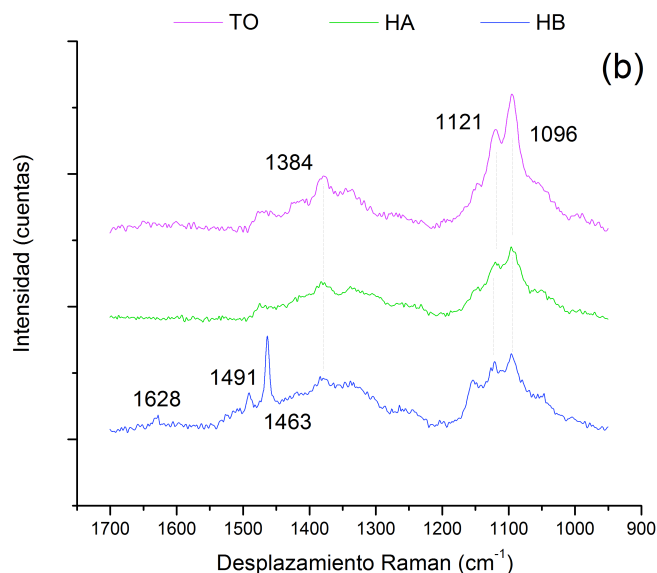


Figura 4.2 (a) Resultado de la espectroscopia RAMAN para HA y HB, (b) se muestra purificación de la celulosa.

### Microscopio Óptico de luz polarizada (MO)

La figura 4.3 (a) fue obtenida mediante el microscopio óptico y en ella se aprecian materiales no celulósicos que se muestran en color oscuro y son los que mantienen unida la celulosa, mientras que todas las zonas coloreadas corresponden a la superficie de la celulosa. Una nanoestructura debería ser transparente a la luz, pero se logra un ligero contraste debido al patrón óptico seguido por la luz y el sustrato de silicio. Dicha coloración se ha observado en otros materiales como el grafeno, donde se ha usado de manera indirecta para medir el espesor de las láminas. Como se pudo corroborar anteriormente mediante difracción de rayos X y Raman, se puede observar de manera directa el efecto de hidrólisis ácida sobre el material, donde la hojuela de celulosa se muestra aislada y libre de hemicelulosa. En la figura 4.3 (b) se observa una lámina de color azul, la cual corresponde con espesores mayores, cercanos a los 90 nm, mientras que el color rojo indica un espesor de ~60 nm. En la figura 4.3 (c) se puede ver una hojuela aislada en su mayoría color azul y roja, libre de coloración oscura, lo que indica que el TEMPO rompe más los cristales y los lavados constantes hacen que el material no celulósico se elimine por completo.

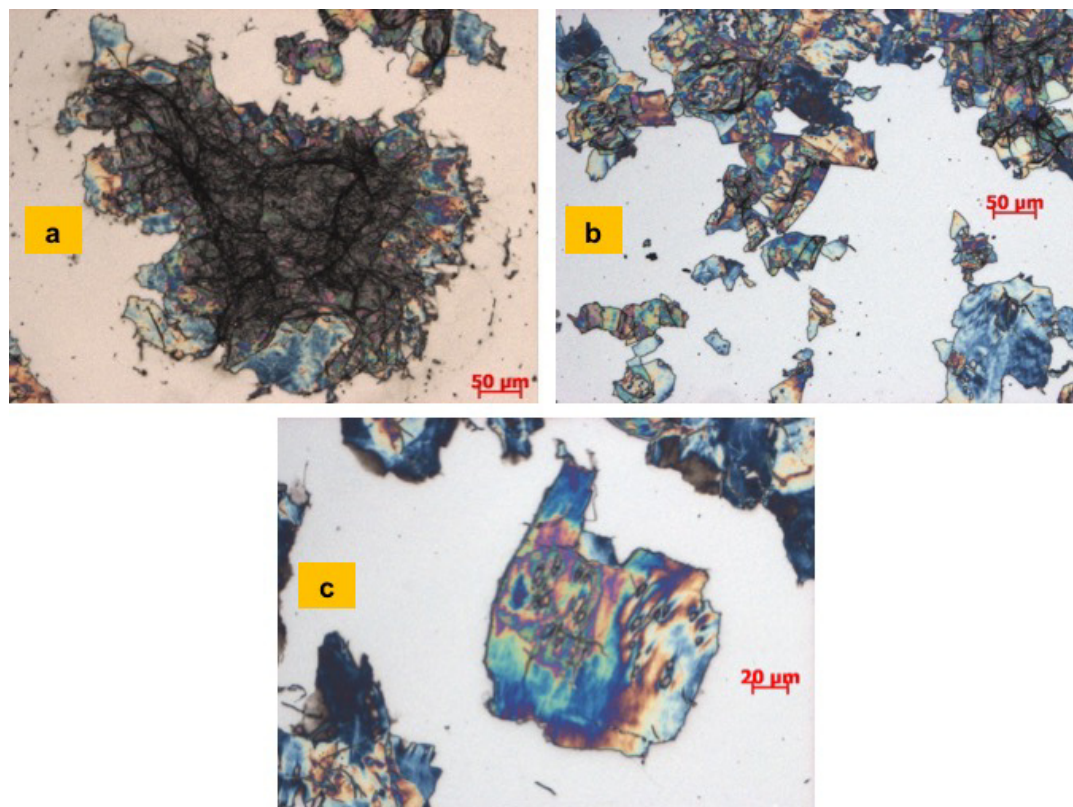
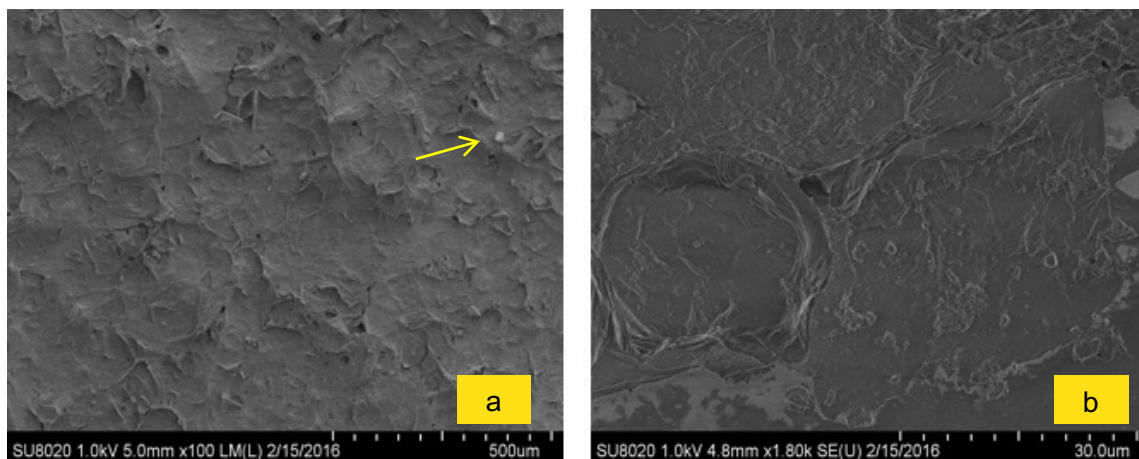


Figura 4.3 Se observa la imagen de MO en (a) con tratamiento HB, en (b) con tratamiento HA y (c) con tratamiento TEMPO.

### Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

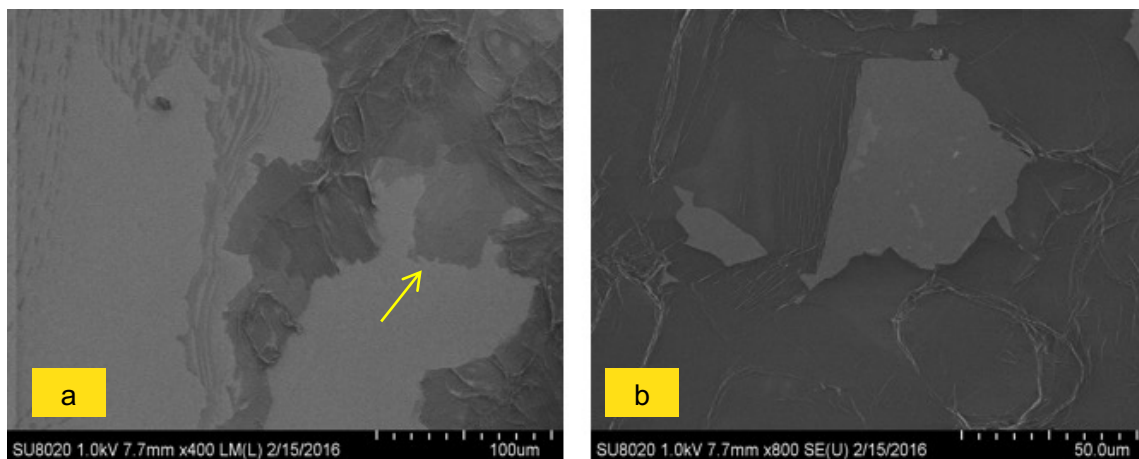
Las imágenes obtenidas con el MEB mostradas en la figura 4.4 (a) y figura 4.4 (b) se tomaron a bajo voltaje para evitar daño en la estructura. Los pliegues en la estructura debido a la hemicelulosa y lignina se pueden observar para HB en donde se ve superficie rugosa y aglomerada. El hidróxido de sodio y el peróxido de hidrógeno no logran atacar la parte amorfa de la matriz. En la figura 4.4 (a) se puede ver como la muestra presenta partículas o granos que no presentan daño alguno y se puede ver una partícula de oxalato de calcio.



*Figura 4.4 Imágenes de MEB donde se observan las muestras de matriz de Agave salmiana con tratamiento básico.*

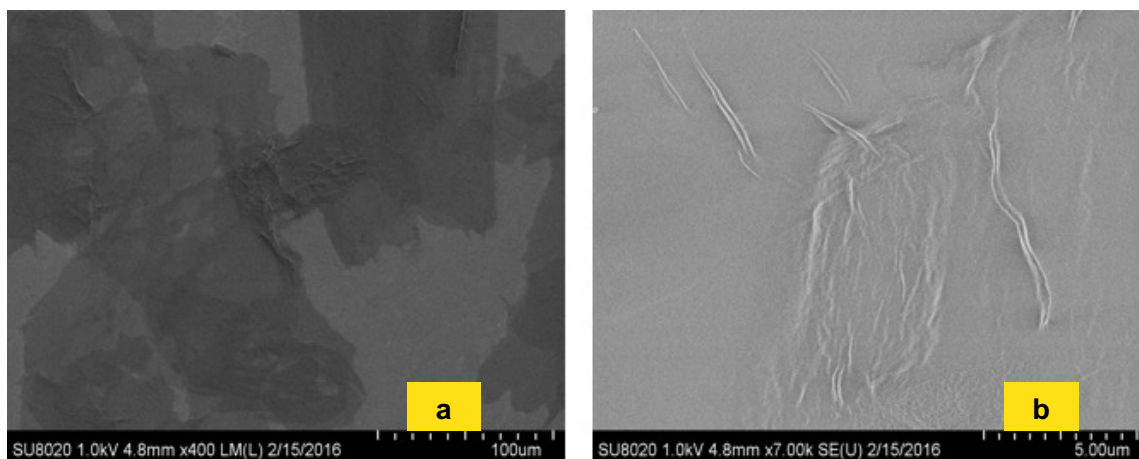
En HA se ven los efectos del ataque químico a las zonas más desordenadas, el ácido sulfúrico atacó las regiones amorfas de la matriz y se pueden empezar a percibir películas apiladas una sobre otra, dejando al descubierto la morfología superficial de las nanoláminas de celulosa, esto es congruente con el índice de cristalinidad obtenido mediante la difracción de rayos X. En la ampliación mostrada en la figura 4.5 (a), se pueden observar las nanofibras entrecruzadas o enrolladas donde demuestra que aunque ya no hay parte amorfa aún no se logró una planicie total o el acomodo no fue idóneo. En la figura 4.5 (b) en la zona más oscura se puede ver como se superpusieron varias películas mientras que en otras zonas se puede notar la transparencia.





*Figura 4.5 Imágenes de MEB de muestras con tratamiento HA a distintas magnificaciones. En la imagen (a) se observa la apelación de películas y en (b) una hojuela aislada y nanofibras entrelazadas.*

En las imágenes de la figura 4.6 (a) de MEB se muestra la nanocelulosa con tratamiento TEMPO y se puede ver regiones planas y apiladas una sobre otra, lo que marca el incremento de la cristalinidad ya que pueden notarse películas delgadas o transparentes. En la figura 4.6 (b) se ve como algunas regiones presentan bordes esto por el exceso de daño a la película causando desacomodo de los cristales.



*Figura 4.6 Imagen de MEB donde se observa la muestra con tratamiento TEMPO, en 16 (a) con magnificación de 16  $\mu\text{m}$  y 16 (b) a 5  $\mu\text{m}$ .*

### Microscopio Confocal de Barrido por Láser (LSM)

Con el fin de medir el espesor de las nanoláminas de celulosa se usó un microscopio confocal de barrido por láser (LSM), evitando daños en la superficie, por lo que el microscopio confocal es ampliamente usado para muestras biológicas figura 4.7 (a). De las imágenes obtenidas figura 4.7 (b) se extrajeron perfiles de altura, que se muestran en la figura 4.7 (c), donde se aprecia un espesor máximo de 82 nm en el perfil 2 y baja hasta 57 nm en el perfil 1 lo que se puede marcar como un pozo o profundidad en la película. Después de hidrólisis acida el espesor de las nanoláminas se reduce considerablemente hasta 57 nm, además la superficie aparece más limpia debido a la remoción de hemicelulosa, lo que es consistente con los resultados previos por MO y MEB.

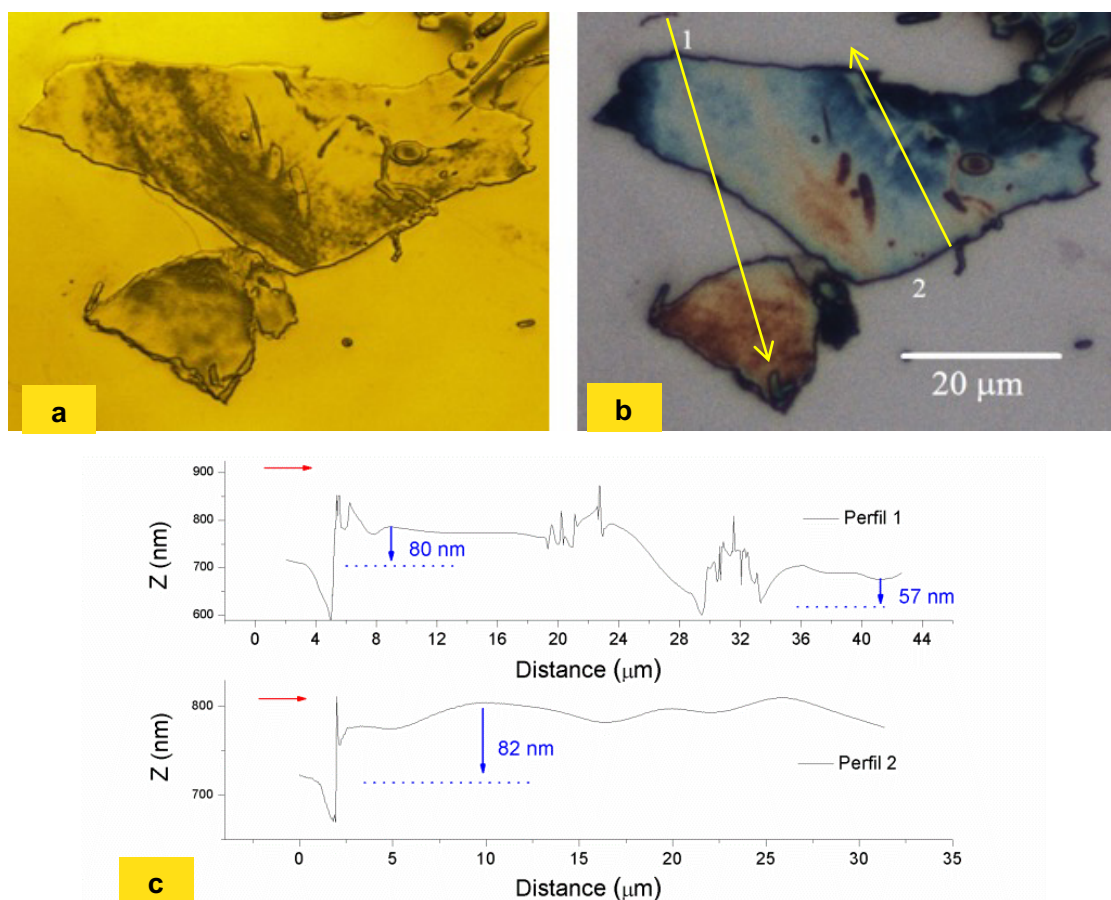
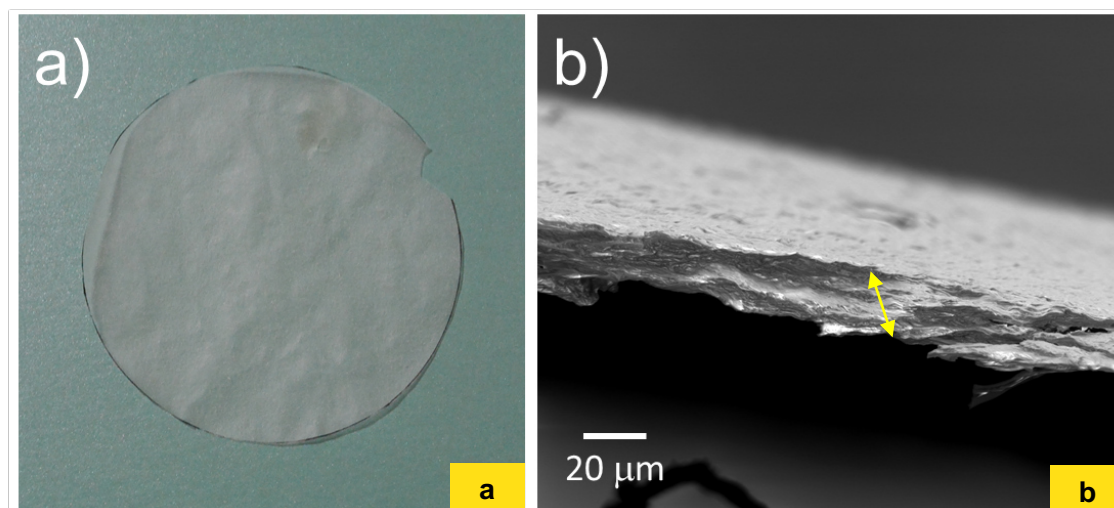


Figura 4.7 Se muestra una imagen de LSM donde se obtienen los datos de topografía en (a) y en (b) una imagen de microscopio óptico en la misma región, mientras que en (c) se muestra los perfiles de altura de los perfiles indicados.

En base a todos los resultados anteriores podemos decir que nanocelulosa con morfología laminar con dimensiones de espesor por debajo de los 100 nm se puede obtener a partir de la penca o matriz de agave. El rendimiento de esta celulosa es alto y debido a la cantidad de los grupos funcionales de oxígeno se puede dispersar fácilmente en agua (Figura 3.12), lo que permite su procesamiento como una dispersión coloidal.

### **Preparación de películas de nanocelulosa conductoras**

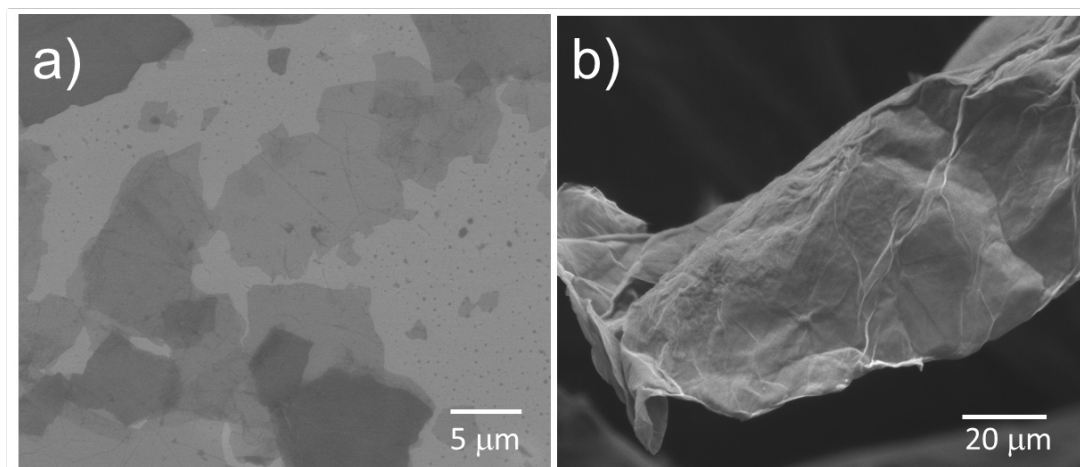
La nanocelulosa obtenida se utilizó para la preparación de películas flexibles mediante la técnica de vaciado. La figura 4.8 se presenta la fotografía de la película obtenida y es claro ver la transparencia y sus características flexibles. La imagen de MEB de la sección transversal muestra la microestructura laminar originada de morfología de la nanocelulosa (figura 4.8 b).



*Figura 4.8 Fotografía digital de la película de nanocelulosa obtenida por vaciado (a), e imagen de MEB de la sección transversal de la película (b).*

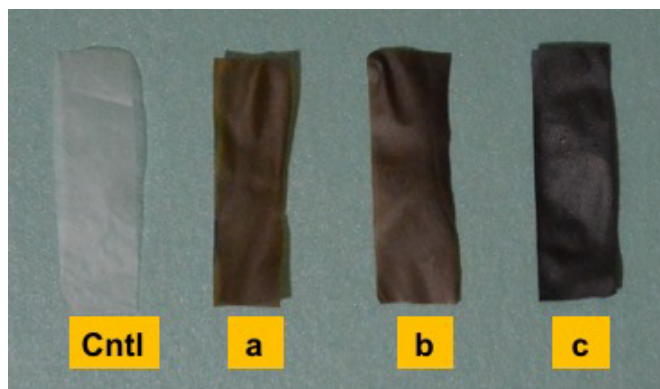
Esta morfología junto con los grupos funcionales le permite una alta interacción con nanoestructuras laminares (2D) que son dispersables en medio acuoso como el óxido de grafeno (GO) (Figura 4.9 a). El GO tiene la propiedad de formar películas por vaciado por lo que es fácil de incorporar en las películas de nanocelulosa. La figura 4.9 (b) muestra la imagen de MEB de una película de GO y como se puede apreciar tiene un arreglo similar a la película de

nanocelulosa. Estos resultados sugieren la compatibilización entre ambos materiales. A pesar de que los trabajos reportados en la literatura se basan en nanocelulosa con morfología de fibras dispersas en la matriz de GO [29] [30] los resultados que hemos mostrado sugieren una mejor procesabilidad.



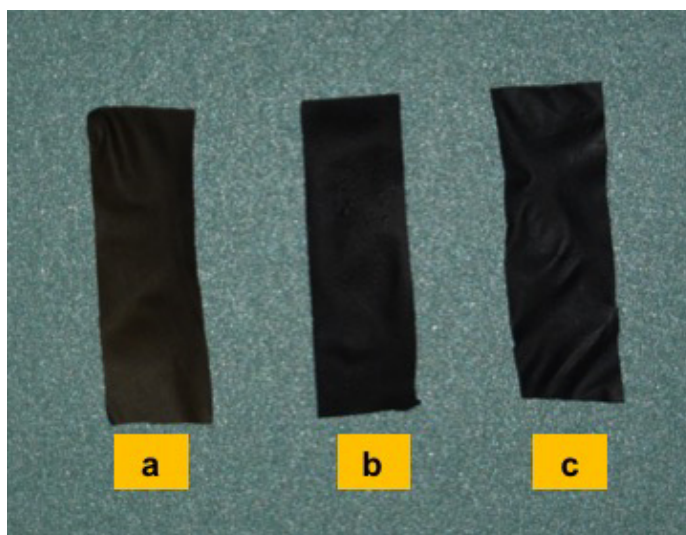
*Figura 4.9 Imagen de MEB de láminas de GO sobre silicio (a) e imagen de MEB de una película de GO obtenida por vaciado (b).*

Se obtuvieron mediante la técnica de vaciado películas de nanocelulosa con GO variando la relación entre los dos materiales. La figura 4.10 muestra la fotografía digital de las películas obtenidas y se observa que al incrementar la concentración de GO la película se vuelve más oscura perdiendo la transparencia óptica que originalmente tenía (figura 4.10 cntl). Estos resultados son consistentes con lo reportado en la literatura donde las películas de GO toman una coloración marrón oscura. Estas películas son flexibles y eléctricamente aislantes.



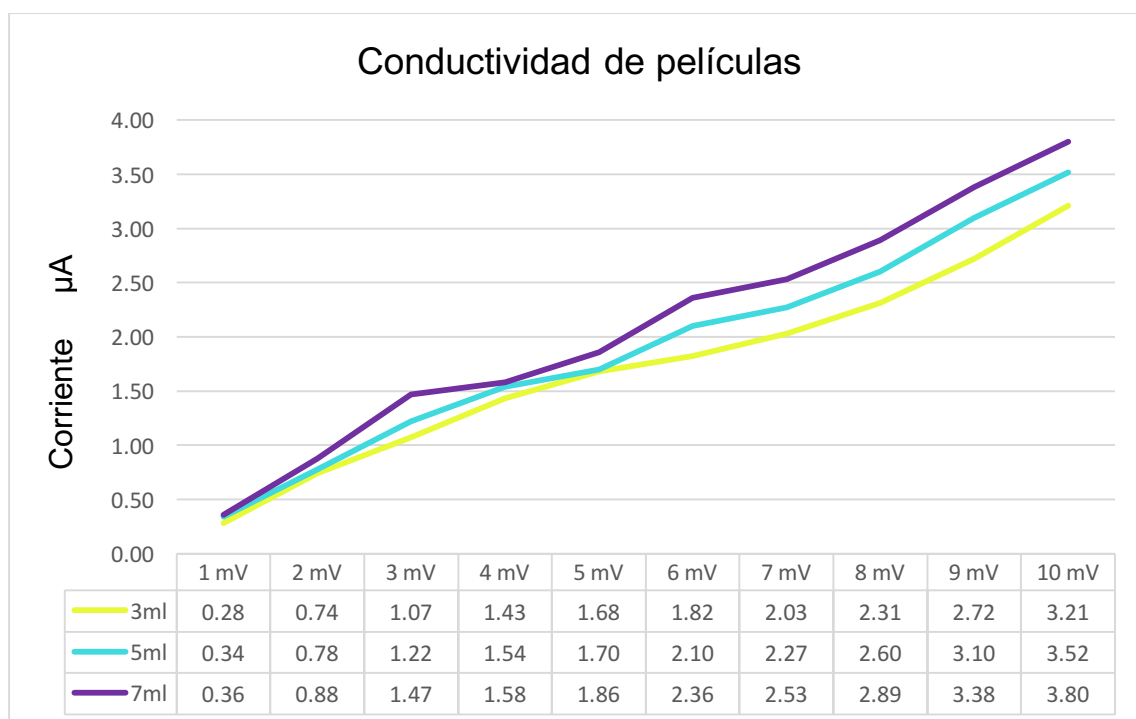
*Figura 4.10 Película de nanocelulosa y GO a diferentes concentraciones. Película (Cntl) sin GO, (a) 3ml de GO, (b) 5ml de GO y (c) 7ml de GO.*

Las películas fueron reducidas químicamente como ya está reportado en la literatura para la eliminación de los grupos funcionales oxígeno del RGO. La figura 4.11 muestra las imágenes digitales de las películas reducidas y se observa que toman una coloración negra asociada con el grafeno. El RGO tiene características similares al grafeno sin embargo es un material que cuando se encuentra en forma de película pierde la flexibilidad. Las películas de NC-RGO son poco flexibles, porosas y mecánicamente inestables comparadas con las NC-GO. Sin embargo presentan como ventaja el incremento en las propiedades eléctricas.



*Figura 4.11 Películas de nanocelulosa con GO después de la reducción con hidracina.*

Las propiedades eléctricas de las muestras NC-GO no fueron determinadas debido a que la nanocelulosa es aislante. Sin embargo fue posible obtener las curvas de corriente (I) contra voltaje (V) para las películas de NC-RGO. La figura 4.12 muestra los resultados de las diferentes películas preparadas cambiando la concentración de GO. Como se puede observar todas las películas mostraron conductividad eléctrica y la corriente observada incrementa en función del voltaje aplicado y de concentración de RGO. La teoría de percolación sugiere incrementos pronunciados de la conductividad con la concentración de la nanocarga. En esta teoría se busca que exista una interconexión entre las nanoestructuras conductoras. Sin embargo la mayoría de las nanocargas conductoras son uno dimensional, pero en este caso no se espera un incremento drástico en la corriente, tan solo un incremento ya que existe percolación a bajas concentraciones y se refleja por la conductividad eléctrica. Lo que es posible observar, debido al aumento de la pendiente de la curva I vs V, es que la resistencia disminuye al incrementar el RGO en las películas.



*Figura 4.12 Curvas de I vs V de las películas NC-RGO.*



Estos resultados muestran el potencial del uso de la nanocelulosa para la construcción de películas conductoras flexibles con posibles aplicaciones en almacenamiento y conversión de energía así como en la absorción de microondas.

### **Conclusiones**

- Se demostró la extracción nanocelulosa laminar con espesores de 60-90 nm con una relación de aspecto hasta de 1000 y fácilmente procesable como dispersión coloidal.
- Se estableció que la microestructura química consiste en alto contenido de grupos carboxílicos y una cristalinidad mayor al 50% empleando técnicas como Raman y DRX.
- Se estableció que la cristalinidad de la muestra depende del tratamiento químico ya que la oxidación con TEMPO no solo remueve celulosa amorfa sino que disminuye la cristalinidad debido a daños microestructurales a la región de las fibras. Esto fue establecido a partir del análisis de los resultados espectroscópicos y morfológicos.
- Se estableció una técnica para la obtención de películas transparentes de nanocelulosa con una microestructura y arreglo laminar.
- Se estableció una técnica para la obtención de películas de nanocelulosa conductoras mediante la incorporación de RGO. Las películas mostraron una disminución en la resistencia en función a la concentración de RGO.
- Las películas nanoestructuradas de celulosa son fácilmente manejables y procesables.

# Capítulo 5

## Bibliografía

- [1] D. Carchi Maurat, TESIS: Aprovechamiento de Residuos Agrícolas provenientes del cultivo de Banano para obtener Nanocelulosa, Cuenca: Universidad de Cuenca, 2014.
- [2] T. Abitbol, A. Rivkin, Y. Cao, Y. Nevo, E. Abraham, T. Ben-Shalom, S. Lapidot y O. Shoseyov, «Nanocellulose, a tiny fiber with huge applications,» *Current Opinion in Biotechnology*, vol. 39, pp. 76-88, 2016.
- [3] L. Chavez-Guerrero y S. Sepulveda-Guzman, «Proceso de separación de materiales vegetales fibrosos en sus componentes de fibra y matriz». México Patente Mx/a/2015/001927, 2015.
- [4] K. Huyn-Joong, K. Hyeok-Jin, J. Sera, P. Ji-Won, S. Jackapon y S. Klanarong, «Electrical and Optical Properties of Nanocellulose Films and Its Nanocomposites,» de *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Applications*, Springer, 2015, pp. 395-432.
- [5] M. Ioelovich, «Nanocellulose—fabrication, structure, properties, and application in the area of care and cure,» de *Fabrication and Self-Assembly of Nanobiomaterials*, Rehovot, William Andrew , 2016, p. 243–288.
- [6] N. A. Rosli, I. Ahmad y I. Abdullah, «Isolation and Characterization of Cellulose Nanocrystals from Agave angustifolia Fibre,» *Bioresources*, vol. 8, nº 2, pp. 1893-1908, 2013.
- [7] R. M. Rowell, R. A. Young y R. J. K., *Paper and Composites from Agro-based Resources*, Boca Raton FL: Taylor & Francis Grup, 1997.
- [8] A. Cruz Rocio, A. M. Mendoza Martinez, M. Y. Chavez Cinco, J. L. Rivera Armenta y M. J. Cruz Gomez, «Aprovechamiento del bagazo de piña para obtener celulosa y bioetanol,» *Afinidad LXVIII*, pp. 1-6, Abril 2011.



- [9] G. C. Cristrian, *Desarrollo de nanocompositos basados en celulosa bacteriana para aplicaciones biomedicas*, Valencia: Universidad de Valencia, 2014.
- [10] R. da Silva, M. R. Sierakowski, H. P. Bassani, S. F. Zawadzki, C. L. Pirich, L. Ono y R. A. de Freitas, «Hydrophilicity improvement of mercerized bacterial cellulose films by polyethylene glycol graft,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 86, pp. 599-605, 2016.
- [11] A. Dufresne, «Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial,» *Materialstoday*, vol. 16, pp. 220-227, 2013.
- [12] A. Mittal, R. Katahira, M. E. Himmel y D. K. Johnson, «Effects of alkaline or liquid-ammonia treatment on crystalline cellulose: changes in crystalline structure and effects on enzymatic digestibility,» *Biotechnology for Biofuels*, vol. 4, pp. 1-16, 2011.
- [13] D. Liu, G. Sui y D. Bhattachayya, «Synthesis and characterisation of nanocellulose-based polyaniline conducting films,» *Composites Science and Tenchnology*, vol. 99, pp. 31-36, 2014.
- [14] R. P. Singh y R. Park, «Kraft pulp bleaching and recovery process». EU Patente 4,196,043, Abril 1980.
- [15] E. E. Ureña Benavides, TESIS: Cellulose nanocrystals properties and applications in renewable nanocomposites, Carolina del Sur: Clemson University, TigerPrints, 2011.
- [16] S. Xu, W. Yu, X. Yao, Q. Zhang y Q. Fu, «Nanocellulose-assisted dispersion of graphene to fabricate poly(vinyl alcohol)/graphene nanocomposite for humidity sensing,» *Composites Science and Technology*, vol. 131, pp. 67-76, 2016.
- [17] Q. Xu, Y. Gao, M. Qin, K. Wu, Y. Fu y J. Zhao, «Nanocrystalline cellulose from aspen kraft pulp and its application in deinked pulp,» *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 60, p. 241–247, 2013.

- [18] I. Akira, S. Tsuguyuki y F. Hayaka, «TEMPO-oxidized cellulose nanofibers,» *Nanoscale*, vol. 3, pp. 71-85, 2011.
- [19] M. Shimizu, T. Saito y A. Isogai, «Water-resistant and high oxygen-barrier nanocellulose films with interfibrillar cross-linkages formed through multivalent metal ions,» *Journal of Membrane Science*, vol. 500, pp. 1-7, 2016.
- [20] P. Raj, S. Varanasi, W. Batchelor y G. Garnier, «Effect of cationic polyacrylamide on the processing and properties of nanocellulose films,» *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 447, pp. 113-119, 2015.
- [21] I. Soto López, R. Hernández López, P. Palacios González, A. Jiménez Hernández, I. Yee Gutiérrez y L. Aguilar Carrasco, «Síntesis y caracterización de Grafeno, a partir del Método de Hummers y reducción térmica con Ácido Ascórbico.,» *XII ENCUENTRO PARTICIPACIÓN DEL LA MUJER EN LA CIENCIA*.
- [22] «Graphene&GrafenoTM,» Junio 2016. [En línea]. Available: [www.oxidodegrafeno.com/es/](http://www.oxidodegrafeno.com/es/). [Último acceso: 2016].
- [23] C.-C. Liu, T.-Y. Liu, K.-S. Wang, H.-M. Tsou, S.-H. Wang y J.-S. Chen, «The polar solvent effect of transparent conductive films composed of graphene/PEDOT:PSS nanohybrids,» *Surface & Coatings Technology*, vol. 303 part A, pp. 244-249, 2016.
- [24] L. Wang, W. Liu, Y. Zhang, Z.-H. Zhang, S. Tiam Tan, X. Yi, G. Wang, X. Sun, H. Zhu y H. V. Demir, «Graphene-based transparent conductive electrodes for GaN-based light emitting diodes: Challenges and countermeasures,» *Nano Energy*, vol. 12, p. 419–436, 2015.
- [25] H. Belkhalifa, T. Florina, G. Qué'niat, Y. Coffinier, N. Dokhan, S. Sam, A. Abderrahmani, R. Boukherroub y S. Szunerits, «Insulin impregnated reduced graphene oxide/Ni(OH)<sub>2</sub> thin films for electrochemical insulin release and glucose sensing,» *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 237, pp. 693-701, 2016.

- [26] W. Zhao, I. I. Nagay, B. Yalcin, Cakmak y Miko., «Flexible, stretchable, transparent and electrically conductive polymer films via a hybrid electrospinning and solution casting process: In plane anisotropic conductivity for electro-optical applications.,» *Displays*, vol. 45, p. 25, 2016.
- [27] E. R. Guerrero Silva, *TESIS: Nanoidentación y caracterización microestructural de una aleación de aluminio 2024 procesada por unión por laminación acumulada*, Universidad Autónoma de Nuevo León, 2014.
- [28] L. Chavez-Guerrero y S. Sepulveda-Guzman, «Proceso de separación de materiales vegetales fibrosos en sus componentes de fibra y matriz». Mexico Patente Mx/a/2015/001927, 2015.
- [29] Y. Beeran P. T, V. Bobnar, S. Gorgieva, Y. Grohens, M. Finsgar, S. Thomas y V. Kokol, «Mechanically strong, flexible and thermally stable graphene oxide/nanocellulosic films with enhanced dielectric properties,» *RSC Advances*, vol. 6, pp. 49138-49149, 2016.
- [30] J.-M. Malho, P. Laaksonen, A. Walther, O. Ikkala y M. B. Linder, «Facile Method for Stiff, Tough, and Strong Nanocomposites by Direct Exfoliation of Multilayered Graphene into Native Nanocellulose Matrix,» *Biomacromolecules*, vol. 13, p. 1093–1099, 2012.
- [31] J. R. d. I. C. Corado, *Diseño de instalaciones solares térmicas para la producción de agua caliente sanitaria. Aplicación a un edificio de viviendas*, Sevilla: Universidad de Sevilla.